# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 9 AVRIL 1951.

PRESIDENCE DE M. MAURICE JAVILLIER.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président souhaite la bienvenue à MM. Homi Jehangir Внавна, Président de la Commission de l'énergie atomique indienne, et Subrahmanyan Снандравенная, de l'Observatoire Yerkes, Professeur à l'Université de Chicago, qui assistent à la séance.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur la présence générale et sur le rôle probable du sodium dans les plantes. Note de M. Gabriel Bertrand.

A l'époque où je me suis occupé de la présence des métaux alcalins dans les espèces vivantes (4), les chimistes et les physiologistes étaient à peu près d'accord pour considérer le potassium comme indispensable à la vie des plantes. Il n'avait été publié qu'une observation contraire à cette fondamentale conception : celle de Grandeau d'après qui « il n'y avait pas trace de potasse dans les cendres de la canne à sucre, ni du fucus » (2).

Quant au sodium, il en était tout autrement. Même longtemps après la découverte de ce métal alcalin (dans certaines plantes du bord de la mer) par Duhamel de Monceau, dans la première moitié du xviii siècle (3), on ignorait si le sodium existe, comme le potassium, d'une manière constante dans les tissus des végétaux. Tout au plus semblait-on admettre, en se basant sur les analogies physicochimiques des deux métaux, que ceux-ci pouvaient se rencontrer dans les espèces végétales et y remplir à peu près les mêmes fonctions. Les premiers observateurs qui essayèrent de s'assurer du fait par l'analyse chimique des cendres, ne disposant que de méthodes

<sup>(1)</sup> Au moment où j'ai été chargé du Cours de Chimie biologique à la Faculté des Sciences de Paris (1905).

<sup>(2)</sup> Ann. Chim. Phys., (3), 67, 1863, p. 216.

<sup>(3)</sup> Mém. Ac. Sc., 1736, p. 215 et 1767, p. 233 et 239.

imparfaites, arrivèrent à des conclusions divergentes sur la proportion et même sur la présence du sodium dans les plantes.

Frappé par l'importance de la question, Péligot réagit, en 1867, contre la manière dont on l'avait traitée jusqu'alors. S'élevant contre l'emploi des méthodes indirectes pour la détermination du sodium et n'admettant la présence de ce métal dans une cendre végétale que lorsqu'elle y avait été directement démontrée, notamment par la cristallisation différente et très caractéristique des deux sulfates alcalins, il est arrivé à la conclusion « que la cendre fournie par l'incinération de la plupart des végétaux est exempte de sodium » (\*). Sur les 20 espèces qu'il énumère, il n'a caractérisé le sodium que dans 5, soit une fois sur quatre seulement. La méthode de Péligot donnait des résultats qualitatifs certains lorsqu'il y avait une proportion suffisante de sodium, mais elle n'était pas assez sensible pour déceler de petites quantités de ce métal en présence de beaucoup de potassium, ce qui, nous le savons aujourd'hui, est généralement le cas. Au point de vue quantitatif, la méthode était pour ainsi dire sans valeur.

Conduit à me préoccuper de la présence, ne serait-ce qu'en très petites proportions, des divers éléments de la matière vivante, j'ai repris, à mon tour, l'étude biochimique du sodium. Mettant à profit les progrès réalisés dans l'analyse chimique, une méthode de séparation à la fois qualitative et quantitative du sodium et du potassium qui peuvent se trouver dans les cendres végétales fut mise au point (5) et appliquée, en collaboration avec J. Perietzeanu (6), puis avec M. Rosenblatt (7) à l'examen de plus d'une centaine d'échantillons de plantes ou parties de plantes provenant de 61 espèces de phanérogames et de 12 espèces d'algues marines. Les parties de plantes examinées étaient des racines, des tubercules, des tiges (bois), des feuilles, des fruits et des graines.

Les résultats de ces recherches démontrèrent que le sodium existait en proportions dosables dans toutes les espèces végétales et dans toutes les parties des espèces végétales analysées (8).

Sans faire la moindre allusion aux publications ci-dessus, A. Wallace a réalisé dernièrement, en collaboration avec S. J. Toth et F. E. Bear (°), une ample série de dosages du sodium et du potassium dans les plantes du territoire de New Jersey. Ils utilisèrent pour cela le spectrophotomètre à

<sup>(\*)</sup> Ann. Chim. Phys., (2), 32, 1826, p. 240.

<sup>(5)</sup> GABRIEL BERTRAND, Ann. Sc. agron., 46, 1929, p. 1.

<sup>(6)</sup> Bull. Soc. chim. Fr., 41, 1927, p. 709. (7) Bull. Soc. chim. Fr., 43, 1928, p. 1133.

<sup>(8)</sup> Ces publications ont été rassemblées et reproduites récemment en une petite brochure par la Société Commerciale des Nitrates de Chili, à Paris.

<sup>(9)</sup> Soil Science, 65, no 3, mars 1048.

flamme, modèle 18 de Perkin-Elmer, appareil avec lequel ils exécutèrent, d'une manière simple et rapide, leurs analyses. Plus de 300 échantillons de plantes ou de parties de plantes (surtout des feuilles, mais aussi des racines, des tiges, des fruits et des graines), provenant de 77 espèces de plantes sauvages et de 24 variétés de plantes cultivées furent examinés par eux pour le sodium et le potassium. La teneur en sodium a varié de 0,00 à 2,04 % du poids sec dans les plantes sauvages et de 0,00 à 3 % dans les plantes cultivées.

Bien que les auteurs américains aient mentionné, au début de leur Mémoire, que l'on n'est pas certain, jusqu'ici, que le sodium possède une fonction nutritive quelconque dans les plantes, ils n'ont émis aucune opinion au sujet de 11 résultats négatifs qu'ils ont obtenus. Il n'est pas possible de savoir ce qu'ils pensent de ces derniers, mais on doit reconnaître qu'ils ont apporté là, comme autrefois Péligot, des arguments favorables à la thèse suivant laquelle le sodium ne serait pas un élément nécessaire de la matière végétale et n'interviendrait pas dans les processus de sa formation.

N'ayant jamais abandonné la question biochimique des métaux alcalins et, en particulier, du sodium, tant à cause de son intérêt au point de vue de la chimie comparée des espèces vivantes que de ses applications à la physiologie, à l'agriculture et à la médecine, j'ai continué de récolter, entre autres matériaux d'études, un grand nombre de plantes. Celles-ci ont été analysées à l'aide d'une méthode chimicospectrographique très soigneusement étudiée pour reconnaître et, éventuellement, doser les métaux alcalins (40). C'est ainsi qu'ont été obtenus les résultats que nous avons publiés, Didier Bertrand et moi, sur le rubidium (14) et sur le césium (12). Les deux autres métaux alcalins ont été également dosés et je peux faire actuellement état des résultats obtenus sur plus de 560 échantillons de plantes phanérogames, récoltés en bon état, au moment de la floraison et comportant l'ensemble de la partie aérienne (13). Ces échantillons provenaient de différentes régions de la France, aussi de la Suisse, quelques-uns même de l'Angleterre et de l'Italie. Ils correspondaient à près de 450 espèces de dicotylédones et de monocotylédones. Le sodium a été trouvé dans toutes, sans aucune exception.

<sup>(10)</sup> GABRIEL BERTRAND, DIDIER BERTRAND et C. COURTY, Comptes rendus, 217, 1943,

<sup>(11)</sup> Id., Comptes rendus, 219, 1944, p. 325; 222, 1946, p. 423-572; 226, 1948, p. 2104, etc.

<sup>(12)</sup> GABRIEL BERTRAND et DIDIER BERTRAND, Comptes rendus, 229, 1949, p. 453.

<sup>(13)</sup> Sauf dans le cas des plantes ligneuses, en nombre d'ailleurs réduit, où il n'a été prélevé que des rameaux fleuris.

Les proportions du métal alcalin ont été, en général, de plusieurs décigrammes par kilogramme de poids sec; assez souvent, elles ont atteint plusieurs grammes, et parfois elles ont dépassé 10 g. Exceptionnellement, des plantes, bien que récoltées loin de la mer, ont présenté une richesse de plus de 20 g: Limnanthemum peltatum, 20,3 g; Pulicaria dysenterica, 21,2 g; Lobelia dortmanna, 28,4 g, par exemple. Inversement, un nombre plus élevé de plantes n'ont présenté des proportions de sodium que de quelques centigrammes.

Si l'on remarque que la methode d'investigation utilisée par les auteurs américains avait comme limite de sensibilité environ 0,1 g de sodium pour 1 kg de plante sèche, on comprend qu'ils n'aient pu reconnaître, dans certains cas, la présence du métal alcalin.

La notion de l'existence de plantes exemptes de sodium ne peut donc être tirée de leurs expériences, très intéressantes à d'autres égards; elle doit être remplacée par celle d'espèces végétales renfermant moins de 0,1 g de sodium par kilogramme de matière sèche.

Les résultats que j'apporte aujourd'hui complètent cette notion en déterminant pour de telles espèces les proportions de sodium que l'on peut encore y trouver.

Il ne me paraît pas excessif d'ajouter que les résultats ci-dessus rapportés font disparaître, d'une façon aussi définitive que cela est possible en Biologie, une différence que l'on croyait exister il n'y a pas encore bien longtemps entre les animaux et les végétaux : les premiers renfermant toujours d'importantes quantités de Na et ne pouvant en être privés sans périr, les seconds n'en contenant que selon la composition du milieu dans lequel ils se développent et paraissant pouvoir s'en passer.

Je suis d'avis, au contraire, qu'il y a lieu de rapprocher plus que jamais la façon dont se comporte le sodium chez les plantes du rôle qu'il joue chez les animaux. Il est bien établi que le sodium présent en fortes proportions, surtout à l'état de chlorure, dans le sang et les humeurs de l'organisme animal, intervient comme le facteur principal de la pression osmotique. A côté de ce rôle physique, il joue, en petite quantité, à l'état de carbonate, un rôle chimique, dans la digestion des substances protéiques par le pancréas. Un double rôle analogue serait rempli par le sodium chez les plantes : en proportions plus ou moins grandes, pouvant varier beaucoup suivant les milieux, il contribuerait au maintien de la pression osmotique du suc cellulaire et à la turgescence des tissus; en très petites quantités, il agirait comme réactif dans certaines transformations chimiques, encore à préciser.

MAGNÉTO-OPTIQUE. — Pouvoirs rotatoires magnétiques de l'oxyde de méthyle gazeux et liquéfié. Note de MM. René de Mallemann, François Suhner et André Malevergne.

L'oxyde de méthyle a été obtenu par l'action de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> sur l'alcool méthylique à 99,5 %; le gaz, séché par son passage dans une colonne à KOH, est condensé dans la neige carbonique; on distille ensuite le liquide en recueillant le produit qui passe à la température constante — 23° (sous 738 mm), mesurée thermoélectriquement.

1. Liquide. — Les densités d ont été déterminées pour une série de températures allant de —  $23^{\circ}$ , 5 (Eb.) à —  $75^{\circ}$ . On a utilisé la méthode de la balance hydrostatique : le tube contenant l'oxyde de méthyle est placé à l'intérieur d'un vase de Dewar rempli d'acétone préalablement refroidie à —  $80^{\circ}$ ; une résistance chauffante permet d'augmenter très lentement la température (mesurée par un couple thermo-électrique étalonné).

Les observations polarimétriques ont été faites au moyen d'un électroaimant dont les pièces polaires sont maintenues à température invariable par un courant d'eau. La cuve en pyrex contenant l'éther méthylique (longueur 25 mm), se trouve à l'intérieur d'une enceinte remplie initialement d'un mélange d'acétone et de neige carbonique : les températures de l'éther et de l'enceinte sont données respectivemement par un couple thermo-électrique et par un thermomètre à toluène. Deux tubulures opposées, fermées par des glaces minces parallèles à celles de la cuve et protégées de l'humidité extérieure par des nacelles à  $P_2O_5$ , constituent les regards. Les rotations  $\rho$  sont comparées à celles de  $CS_2$  à  $o^\circ$ .

Résultats: Oxyde de méthyle liquide.  $\lambda = 578 \text{ m u.}$ 

			20	$\Lambda.10^2$	[A].10 <sup>6</sup>
t(°C).	d.	n.	(deg).	(min).	(rad).
-75	0,7964	- 12V	Addy - 1 Th		-
-71,5	0,7930	1,3675	5,115	1,143	4,195
-63	0.0	1,3620	5,04	$1, 12^6$	4,185
<b>—</b> 50	0 1	1,3537	4,925	$1, 10^{2}$	4,180
-31	0,7440	1,3424	4,785	1,068	4,175
-25		1,3388	4,725	1,056	4,17
-23,5		1,3380	-	DIN THE	10 to
	Dispersions:	$\frac{546}{578} = 1,13;$	$\frac{436}{578} = 1,8$	84.	
		, ,			

D'autre part, un réfractomètre spécial, imaginé et construit par F. Suhner, a permis de mesurer les indices n de l'oxyde de méthyle (et de  $CS_2$ ), pour des

températures comprises entre — 23°,5 et — 75°. (La description de cet appareil ne pouvant trouver place ici sera donnée ultérieurement.)

On a tracé des courbes représentant les valeurs de d,  $\Lambda$  (constante de

Verdet) et n en fonction de la température.

2. Gaz. — Différence de potentiel magnétique utilisée : Hl = 611364 c. g. s. Les densités sont obtenues directement à partir de la masse de substance introduite dans le tube polarimétrique jaugé. Deux séries d'observations a et b ont été faites, sous les pressions respectives 783 mm et 2110 mm.

### Résultats: Oxyde de méthyle gazeux.

$$\lambda = 578 \text{ m} \, \mu, \qquad \mathbf{d}_0^{760} = 2, 10.10^{-3}.$$

$$p \qquad t \qquad 2\rho \qquad \Lambda_l^7.10^6 d \qquad d_l^9.10^3. \qquad [\Lambda].10^6 \qquad \Lambda_0^{760}.10^6 \qquad [\Lambda] \text{m}.10^5 \qquad (\text{mm}). \qquad (\text{rad}).$$

$$a... \qquad 783 \qquad 7 \qquad 0,554 \qquad 27,1^8 \qquad 2,12 \qquad 3,72^6 \qquad 26,9 \qquad 17,1 \qquad 2110 \qquad 6 \qquad 1,550 \qquad 76,0^2 \qquad 6,09 \qquad 3,63^9 \qquad 26,3 \qquad 16,7$$

Les nombres de la série b étant certainement plus précis, nous adopterons les valeurs

$$10^{6}\Lambda_{0}^{760} = 26,5 \text{ (min)}; \quad 10^{6}[\Lambda] = 3,64 \text{ (rad)}; \quad 10^{5}[\Lambda]_{M} = 16,8 \text{ (rad)}.$$

 $([\Lambda]_{\mathtt{M}} \text{ mesure pratiquement la rotativité } [\Omega]_{\mathtt{M}} \text{ du corps}).$ 

3. Comparaison. — Calculons le rapport de la rotation spécifique du gaz à celle du liquide, en prenant (par exemple) la seconde à — 50°, et comparons ce rapport à la valeur théorique; nous trouvons :

$$\frac{[\Omega]}{[\Lambda]} = \frac{3,64}{4,18} = 0.87;$$
  $\frac{9n}{(n^2+2)^2} = 0.83.$ 

Le rapport expérimental est donc supérieur d'environ 5 % au rapport théorique (la rotativité  $[\Omega]_{\text{M}}$ , évaluée à partir du *liquide*, vaudrait 16,0.10<sup>-5</sup> au lieu de 16,8.10<sup>-5</sup>).

L'écart est du même ordre que pour l'oxyde d'éthyle (1).

Comme nous l'avons fait observer dernièrement, le sens du résultat semble assez général pour des substances de constitution polaire. On remarquera au surplus que le taux des variations avec la température du pouvoir rotatoire spécifique du liquide est très faible : la rotativité  $[\Omega]$  (calculée à partir de l'indice n) augmenterait donc assez sensiblement quant t croît. Le même fait se constate en particulier avec les acides gras (fondus), tandis que, pour des substances non polaires ( $CS_2$ ,  $C_6H_6$ ), la décroissance de  $[\Lambda]$  est relativement forte et l'invariance de  $[\Omega]$  beaucoup meilleure.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 230, 1950, p. 1819. Nous avions déjà mentionné un écart du même genre pour d'autres gaz liquésiés, en particulier NH<sub>2</sub>.

L'étude du pouvoir rotatoire magnétique conduit ainsi à la conclusion que, dans les liquides polaires (dont la tendance à l'association moléculaire est bien connue), l'effet du champ interne de polarisation est inférieur à celui qu'exprimerait le facteur 1/3 ( $n^2+2$ ); sa valeur ne semble d'ailleurs pas réductible à une expression générale simple.

### CORRESPONDANCE.

- M. Henri Bénard prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de médecine et chirurgie, par le décès de M. Hyacinthe Vincent.
- M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance:
- 1º René Taton. Un texte inédit de Monge: Réflexions sur les équations aux différences partielles, in Osiris, volumen nonum.
- 2° The frequency of Mumps and of Mumps orchitis and the consequences for sexuality and fertility, by Bengt Lambert (Thèse, Uppsala).
- 3º National Academy of sciences. National Research Council of the United States of America. News Report. Volume I, number 1.
- 4º Services américains d'information. Section du Cinéma. Films documentaires parlants distribués par les services américains d'information. Films sur les États-Unis, projections fixes, format 35 mm, 1950-1951.
  - 5º Acta physica Academiæ scientiarum hungaricæ. Tomus 1. Fasciculus I.
- 6º Henri Bénard, Alfred Gajdos et Marguerite Tissier. Hémoglobine et pigments apparentés. Myoglobines, catalases, peroxydases, cytochromes, porphyrines, pigments biliaires. Étude physiologique et pathologique.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — La dérivation dans les réseaux incomplets et les fonctions de Haar. Note (\*) de M. Christian Pauc, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur donne des exemples de bases de dérivation dans lesquelles les fonctions boréliennes d'ensembles sont presque partout dérivables, le dérivé n'étant pas égal à l'intégrant de Radon-Nikodym. Ce phénomène est dû à la pauvreté de la base qui engendre une famille borélienne ne comprenant pas tous les ensembles boréliens primitifs. La relation entre dérivé et intégrant est interprétée.

Introduction. - Dans ses Notes récentes (4) M. Denjoy a introduit une

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 mars 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 560, 600, 737, 1013.

conception du théorème de Vitali dégagée de la structure euclidienne et même de toute structure topologique. Reprenant le cadre d'une de nos Notes antérieures (²), nous regardons la famille dérivante considérée par M. Denjoy comme une base de dérivation  $\mathfrak B$  selon de Possel, le processus de contraction étant défini ainsi : A tout ensemble I de  $\mathfrak B$  est attaché un ensemble  $\mathbf E(I)$  incluant I. Une suite  $M_i$  contracte sur x si x appartient à tout  $\mathbf E(M_i)$  et  $\lim \mu(M_i) = 0$ . La relation d'incidence R(I, X) entre un ensemble I de  $\mathfrak B$  et un ensemble quelconque X est  $X\mathbf E(I)$  non vide. Il y a corrélation entre la relation d'incidence intervenant dans la définition du halo (³) de I et la disjonction des ensembles couvrants  $I_1, \ldots, I_n, \ldots$  intervenant dans le théorème de Vitali correspondant. Ainsi chez M. Denjoy les I' constituant le halo de I vérifient R(I, I'), corrélativement  $R(I_n, I_p)$  est faux pour p < n.

La Propriété Forte de Vitali sans la condition d'approximation. — Revenant au cas d'une base de dérivation générale B, nous appelons B-recouvrement (ou recouvrement B-fin) d'un ensemble X une famille d'ensembles de B contenant pour presque tout point x de X les éléments d'une suite contractant sur x. Selon de Possel, B est dite « base forte de dérivation » si quels que soient X,  $\varepsilon > 0$  et le  $\mathfrak{B}$ -recouvrement  $\mathfrak{P}$  de X,  $\mathfrak{P}$  contient une suite disjointe  $I_1, \ldots, I_n, \ldots$  couvrant  $X(\text{mod } \mathfrak{N})$  et débordant X de moins de  $\epsilon$ , c'està-dire  $\mu(\Sigma I_n) < (\text{mesext } X) + \epsilon$ . Dans le cas d'une mesure adaptée à une topologie (4), la condition d'approximation peut être satisfaite en imposant aux ensembles de V d'être inclus dans un sur-ensemble ouvert O de X tel que  $\mu(O) < (\text{mesext } X) + \varepsilon$ . Une base de Denjoy ne satisfait pas nécessairement à cette dernière condition. Exemple : R est le carré Q = [0,0; 1,1] du plan,  $\mathfrak{B}$  est le réseau  $\mathfrak{S}$  des intervalles  $[p2^{-n}, 0, (p+1)2^{-n}, 1]$  où  $n=0,1,2,\ldots$  $p = 0, 1, \ldots, 2^n - 1, \mu$  la mesure lebesguienne. Ce réseau est un réseau incomplet en ce sens que ses figures (unions finies d'intervalles) ne permettent pas d'approximer tout ensemble mesurable M à un ε > o quelconque. Si ο est l'extension lebesguienne de la restriction de uà 3, o est strictement moins fine que  $\mu$ . Ainsi pour T = [0, 1/4; 1, 3/4],  $\rho$ -mes ext T = 1 et  $\rho$ -mes ext T = 0. Les intervalles de 3 sont tentaculaires ou polarisés dans la direction de l'axe des y (5). Une fonction  $\psi(x, y)$  définie sur Q est p-mesurable s'il existe un ensemble N de Q de mesure nulle tel que  $\psi(x, y)$  ne dépende pas de y

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 1406. Le qualificatif « forte » a été omis dans la première ligne du paragraphe Hypothèses fondamentales.

<sup>(3)</sup> Le halo de Denjoy est l'ensemble  $\Omega(\gamma)$ . La notion de halo, sans le terme, se rencontre chez H. Busemann et W. Feller (Fund. Math., 22, 1934, p. 230) et chez A. P. Morse (Trans. Am. Math. Soc., 55, 1944, p. 208). O. Haupt et l'auteur ont étudié les théorèmes faible et fort de Vitali du point de vue somatique en se servant de la notion de halo dans une Note présentée à la Bay. Ak. Wiss., le 3 novembre 1950.

<sup>(\*)</sup> O. HAUPT et CH. PAUC, Comptes rendus, 230, 1950, p. 711.

<sup>(5)</sup> La condition d'emmaillement de A. P. Morse (loc. cit., p. 226) n'est pas satisfaite.

sur Q-N. Une fonction  $\Phi$  finie et complètement additive sur les ensembles boréliens B de Q admet un dérivé  $\psi$  vis-à-vis de S défini et fini presque partout sur Q (\*);  $\psi$  est  $\varphi$ -mesurable et sommable mais non nécessairement égal au dérivé classique de  $\Phi$  (respectivement, par exemple, à un réseau dyadique plan complet). Si  $\Phi = \int \varphi \, d\mu$ ,  $\varphi$  étant une fonction de carré  $\mu$ -sommable,  $\psi$  est la projection orthogonale dans  $L_2$  de  $\varphi$  sur l'espace H(S) des fonctions de carré  $\varphi$ -sommable ou encore est  $(\text{mod } \mathcal{H})$  la fonction  $\mu$ -sommable indépendante de  $\gamma$  telle que  $\int |\varphi(x,\gamma)-\psi(x,\gamma)|^2 \, d\mu$  soit minimum.

Réseaux incomplets et fonctions de Haar. — Supposons maintenant que  $\mathfrak B$  soit le réseau  $\mathfrak B$  des partitions dyadiques régulières de  $U=[\mathfrak o,\mathfrak 1)$ . Nous envisageons  $\mathfrak B$  comme limite des réseaux finis  $\mathfrak B_0:[\mathfrak o,\mathfrak 1)$ ;  $\mathfrak B_1:[\mathfrak o,\mathfrak 1/2),[\mathfrak 1/2,\mathfrak 1)$ ;  $\mathfrak B_2:[\mathfrak o,\mathfrak 1/4),[\mathfrak 1/4,\mathfrak 1/2),[\mathfrak 1/2,\mathfrak 1)$ ;  $\mathfrak B_3:[\mathfrak o,\mathfrak 1/4),[\mathfrak 1/4,\mathfrak 1/2),[\mathfrak 1/2,\mathfrak 3/4)[\mathfrak 3/4,\mathfrak 1),\ldots$  obtenus en réitérant une dichotomie de la droite vers la gauche visant à égaliser les intervalles. Le dérivé  $D_p\Phi=\phi_p$  d'une intégrale  $\Phi=\int \varphi(t).dt$  en x vis-à-vis de  $\mathfrak B_p$  regardé comme base de dérivation est = valeur moyenne de  $\varphi$  sur l'intervalle de  $\mathfrak B_p$  contenant x. Si  $H_p$  désigne la variété linéaire dans l'espace de Hilbert sur U sous-tendue par les fonctions caractéristiques  $\gamma_p^\ell$  des ensembles de  $\mathfrak B_p$ ,  $\varphi_p$  représente la projection orthogonale de  $\varphi$  sur  $H_p$ . D'après B. B. Gelbaum (6), le procédé de Gram-Schmidt appliqué aux fonctions  $\gamma_p^\ell$  dans l'ordre des p, fournit le système de Haar. Il en résulte que les dérivés successifs  $\varphi_p$  coıncident avec les sections initiales finies du développement de Fourier correspondant. L'interprétation des  $\varphi_p$  montre que pour  $\varphi$  continu sur  $[\mathfrak o,\mathfrak 1]$ , la suite des  $\varphi_p$  converge uniformément vers  $\varphi$ .

Les résultats énoncés sur des réseaux concrets se transposent aisément aux réseaux abstraits.

THÉORIE DES NOMBRES. — Sur les approximations diophantiennes linéaires P-adiques. IV. Résultats métriques. Note de M<sup>ne</sup> ÉLISABETH LUTZ, présentée par M. Paul Montel.

Nous utilisons les notations, définitions et résultats de Notes antérieures (I) (1), (II) (2), (III) (3). On déduit des propriétés de la mesure définie dans  $E_p^n$ : étant donné un ensemble mesurable  $\mathfrak{U} \subset E_p^n$ , de mesure > 0,

<sup>(6)</sup> ψ n'est autre que le dérivé de Φ par rapport à ρ selon E. S. Andersen et B. Jessen (Danske Vid. Selsk. Mat.-Fys. Medd., 25, n° 5, 1948, p. 4).

<sup>(7)</sup> Ann. of Math., 51, 1950, p. 36.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 587.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 667.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 784.

pour tout  $\varepsilon > 0$ , il existe une constante  $c = c/\varepsilon > 0$ , telle que tous les points  $x \in E_p^n$ , sauf ceux d'un ensemble de mesure  $\leq \varepsilon$ , soient de la forme  $x = x^{(0)} + z$  où  $x^{(0)} \in \mathcal{U}$ ,  $z \in \mathbb{Z}^n$ , avec  $\max |p_{j_i}z| \leq c$ ,  $1 \leq i \leq n$ .

Considérons un système linéaire canonique de signature (p, n):

$$L_{j}(x, a) + b_{j} = x_{j} + \sum a_{ij} x_{p+i} + b_{j}, \quad 1 \leq i \leq q, \quad 1 \leq j \leq p, \quad p+q = n,$$

$$a = (a_{ij}) \in \mathfrak{A}, \quad b = (b_{1}, \ldots, b_{p}) \in \mathfrak{B},$$

en désignant par  $\alpha$  et  $\beta$  les espaces  $E_p^{pq}$  et  $E_p^p$  respectivement; posons  $L_b(x, a) = \text{Max} |L_j(x, a) + b_j|_p$ ,  $1 \leq j \leq p$ ; on écrira L(x, a) lorsque b = 0 et  $L_b(x)$  lorsqu'on fixe a et qu'on fait varier seulement b.

Dans toute la suite  $\varphi(\mu)$  désignera une fonction à valeurs > 0, définie pour  $\mu \ge 1$ , continue, strictement croissante vers  $+\infty$ ,  $\varphi(\mu)P^{-\mu}$  décroissant vers zéro, pour  $\mu$  tendant vers  $+\infty$ , telle que pour tout c > 0 il existe un  $\gamma$  satisfaisant à  $c\varphi(\mu) \le \varphi(\mu + \gamma)$  pour tout  $\mu$  assez grand; pour certains des énoncés qui suivent toutes les conditions imposées à la fonction  $\varphi(\mu)$  ne sont pas nécessaires. Nous démontrons : la mesure de l'ensemble des  $(a, b) \in \mathcal{CCB}$ , [resp. des  $b \in \mathcal{B}$ , resp. des  $a \in \mathcal{C}$ ] pour lesquels  $L_b(x, a) \prec c\varphi(\lambda)$  [resp.  $L_b(x) \prec c\varphi(\lambda)$ , resp.  $L(x, a) \prec c\varphi(\lambda)$ ] est indépendante de la valeur de c > 0 et est égale à 0 ou 1. Dans les trois cas on démontre directement que cette mesure est indépendante de la valeur de c et ensuite, en tenant compte du lemme énoncé au début de cette Note, que si cette mesure est > 0, elle est nécessairement égale à 1.

Le théorème précédent nous donne, en particulier : L'ensemble des  $a \in \mathfrak{C}$  pour lesquels  $L_j(x, a)$  est un système complètement régulier [cf. définition dans (II) (²)] est un ensemble de mesure nulle. Pour tout système régulier donné, quel que soit c > 0, pour presque tout  $b \in \mathfrak{B}$ ,  $L_b(x) \prec c P^{\lambda_{pn-1}}$  [cf. dernière propriété énoncée dans (I) (¹)].

On établit aisément : si la série  $\sum \varphi^n(\lambda) P^{-p\lambda}$  converge alors l'ensemble des

 $(a,b) \in \mathfrak{AB}$  [resp. des  $b \in \mathfrak{B}$ , resp. des  $a \in \mathfrak{A}$ ] pour lesquels  $L_b(x,a) \prec \varphi(\lambda)$  [res.  $L_b(x) \prec \varphi(\lambda)$ , resp.  $L(x,a) \prec \varphi(\lambda)$ ] est un ensemble de mesure nulle. En particulier: quel que soit le choix de c > 0, pour presque tout  $a \in \mathfrak{A}$  [resp.  $b \in \mathfrak{B}$ ], l'inégalité  $L^p(x,a).H^{n+\varepsilon}(x) \leq c$ , [resp.  $L_b^p(x).H^{n+\varepsilon}(x) \leq c$ ] n'a qu'un nombre fini de solutions en  $x \in Z^n$ , pour tout  $\varepsilon > 0$  donné.

En sens inverse nous avons démontré les deux résultats suivants : si la série (1)  $\sum_{\lambda} \varphi^{n}(\lambda) P^{-p\lambda}$  diverge, alors pour presque tout  $(a, b) \in \mathfrak{AB}[\text{resp. } a \in \mathfrak{A}],$  on  $a \ L_{b}(x, a) \prec \varphi(\lambda) [\text{resp. } L(x, a) \prec \varphi(\lambda)]$  (4). La méthode de démons-

<sup>(\*)</sup> Dans le cas homogène les deux théorèmes de convergence et de divergence généralisent des résultats de Jarnik (Revista Ci Lima, 47, 1945, p. 489-505).

tration est analogue à celle qu'on peut employer pour les problèmes réels correspondants ( $^{\mathfrak s}$ ): posons  $\delta_h(a, b) = \mathbf{r}$  s'il existe une solution en  $x \in \mathbb{Z}^n$  à  $\mathbf{L}_h(x, a) \leq f(h)$ , [ où  $f(l) = \mathbf{P}^{-\frac{1}{\mathbf{q}(l)}}]$ ,  $h = \mathbf{H}(x)$ , satisfaisant en outre à

$$h = \operatorname{Max} |x_{p+i}|, \quad 1 \leq i \leq q \quad \text{et} \quad \Delta_t(a, b) = \sum_{h=1}^{r} \delta_h(a, b);$$

soient

$$\mathbf{M}_{1}(t) = \int_{\mathfrak{A} \otimes \mathfrak{A}} \Delta_{t}(a, b) \, da \, db, \qquad \mathbf{M}_{2}^{2}(t) = \int_{\mathfrak{A} \otimes \mathfrak{A}} \Delta_{t}^{2}(a, b) \, da \, db.$$

Si la série (1) diverge on montre qu'il existe une constante c>0, telle que pour tout t assez grand  $M_2(t) < c M_1(t)$  [la minoration de  $M_1(t)$  et la majoration de  $M_2(t)$  se font par des calculs élémentaires sur le nombre de solutions à certaines congruences], d'où on déduit, par l'inégalité de Cauchy-Schwartz, qu'il existe un ensemble de mesure >0 sur lequel  $\Delta_t(a,b)\to +\infty$  avec t, c'est-à-dire sur ce même ensemble,  $L_b(x,a) \prec \varphi(\lambda)$ , alors on sait, grâce à un théorème énoncé au début de cette Note, que sur un ensemble de mesure 1 la même propriété a lieu. Dans le cas homogène la démonstration est voisine, mais un peu plus compliquée.

Considérons un système  $L_j(x)$  et son associé  $M_i(y)$  [cf. définition dans (II) (2)]; on démontre, à partir de l'identité entre systèmes associés : soient deux fonctions > 0,  $\chi(\lambda)$  et  $\psi(\lambda)$ , tendant vers  $+\infty$  avec  $\lambda$ , si la suite  $\chi(\lambda)$   $\psi(\lambda)$   $P^{-\lambda}$  tend vers zéro pour  $\lambda \to +\infty$ , la propriété  $M(y) \prec \psi(\lambda)$  entraîne pour presque tout  $b \in \mathcal{B}$ ,  $L_b(x) \succ \chi(\lambda)$ ; si la série  $\sum \chi(\lambda) \psi(\lambda) P^{-\lambda}$ 

converge la propriété  $M(y) \prec \langle \chi(\lambda) \rangle$  entraîne pour presque tout  $b \in \mathcal{B}$ ,  $L_b(x) \succ \gamma(\lambda)$ . En particulier, on déduit d'un résultat de (II) (²): étant donnée une suite quelconque de nombres > 0,  $\varepsilon_{\lambda}$ , tendant vers zéro avec  $\lambda^{-1}$ , pour toutes les signatures (p, n),  $1 \leq p < n$ , il existe des systèmes libres tels que pour presque tout  $b \in \mathcal{B}$ , on ait  $L_b(x, a) \succ \varepsilon_{\lambda} P^{\lambda}$ . En prenant un système dont l'associé est un des systèmes singuliers dont l'existence est démontrée dans (II) (²),

on a : étant donnée une série  $\sum \epsilon_{\lambda}$ , à termes > 0, convergente, pour toute

signature (p, n) telle que  $(n+2)3^{-1} \leq p < n$ , il existe des systèmes linéaires dont l'associé est pur et tels que pour presque tout  $b \in \mathcal{B}$ ,  $L_b(x) \succ \succ \varepsilon_k P^k$ ; pour toute signature (p, n),  $1 \leq p < n$ , dissérente de (1, 2), il existe des systèmes linéaires dont l'associé est pur et tels que pour presque tout  $b \in \mathcal{B}$ ,  $L_b(x) \succ \succ \varepsilon_k P^{k,p(n-1)}$ .

En tenant compte du fait qu'un système et son associé sont, ou ne sont pas, en même temps complètement réguliers, on déduit des résultats précédents :

<sup>(5)</sup> Pour le cas de la signature (n-1, n) cf. J. W. Cassels, Proc. Combridge Phil. Soc., 46, 1950, p. 269-218.

si un système  $L_j(x)$ , de signature (p, n), n'est pas complètement régulier, pour presque tout  $b \in \mathcal{B}$ , on a  $L_b(x) \succ c P^{\iota_{p^n}}$ , d'où : une condition nécessaire et suffisante pour qu'un système soit complètement régulier est que, quel que soit le choix de c > 0, on ait, pour presque tout  $b \in \mathcal{B}$ ,  $L_b(x) \prec \prec c P^{\lambda_{p^{n-1}}}$ .

THÉORIE DES NOMBRES. — Quelques formules asymptotiques de la théorie des nombres. Note de M. Hubert Delange, présentée par M. Paul Montel.

Nous donnons ici quelques résultats qui peuvent être démontrés à l'aide de théorèmes taubériens établis dans deux Notes précédentes (1), en utilisant seulement le fait que la fonction  $\zeta(s)$  de Riemann et les fonctions L de Dirichlet ne s'annulent pas pour  $\mathcal{R}[s] \succeq 1$ .

k étant un entier supérieur à 1 et (l) un système d'entiers  $l_1, l_2, \ldots, l_r$  tous premiers avec k et non congrus deux à deux modulo k, nous désignerons par E[k,(l)] l'ensemble des entiers n ayant la propriété suivante : chaque diviseur premier p de n satisfait à l'une des congruences

$$(\mathfrak{1}) \qquad p \equiv l_1, \qquad p \equiv l_2, \qquad p \equiv l_r \pmod{k}.$$

D'autre part, nous désignerons par  $\omega(n)$  le nombre des diviseurs premiers de n et par  $\Omega(n)$  le nombre de facteurs dans la décomposition de n en facteurs premiers, chaque facteur étant compté autant de fois qu'il y a d'unités dans son exposant.

k et (l) ayant la même signification que ci-dessus, nous désignerons par  $\omega_{k,(l)}(n)$  le nombre des diviseurs premiers de n satisfaisant aux congruences (1), et par  $\Omega_{k,(l)}(n)$  le nombre des facteurs satisfaisant à ces congruences dans la décomposition de n en facteurs premiers, chacun étant compté autant de fois qu'il y a d'unités dans son exposant.

 $\varphi(k)$  sera, selon l'usage, le nombre des entiers inférieurs à k et premiers avec k.

Landau (2) a montré que, lorsque x tend vers  $+\infty$ , le produit  $x^{-1}(\log x)^{1-\frac{r}{\varphi(k)}}$  du nombre des entiers au plus égaux à x appartenant à E[k,(l)] tend vers une limite finie positive. Nous désignerons celle-ci par C[k,(l)].

- 1. Dans chacun des paragraphes suivants, nous donnons une expression équivalente pour x infini au nombre des entiers au plus égaux à x et satisfaisant aux conditions indiquées :
  - 1° Entiers appartenant à E[k, (l)] et tels que  $\Omega(n) = q \ge 1$ :

$$\left[\frac{r}{\varphi(k)}\right]^q \frac{x(\log\log x)^{q-1}}{(q-1)!\log x}$$

(1) Comptes rendus, 232, 1951, p. 465-467 et 589-591.

(2) Handbuch der Lehre von der Verteilung der Primzahlen, Bd 2, p. 668.

2º Entiers satisfaisant à  $\Omega_{k,\eta}(n) = q \geq$  0:

$$\left\{ \frac{\sin \pi \frac{r}{\varphi(k)}}{\pi \operatorname{C}[k, (l)]} \right\} \left[ \frac{r}{\varphi(k)} \right]^{q} \frac{x (\log \log x)^{q}}{q! (\log x)^{\frac{r}{\varphi(k)}}}.$$

3° Entiers appartenant à E[k, (l')] et tels que  $\Omega_{k,(l)}(n) = q \geq 0$ , où (l) est contenu dans (l'), (l) a r éléments et (l') en a r' > r:

$$\mathbb{C}[\,k,\,(\,l'\,)-(\,l\,)] \left[\frac{r}{\varphi(\,k\,)}\right]^q \frac{x(\log\log x)^q}{q\,!\,(\log x)^{\frac{1-\frac{r'-r}{\varphi(\,k\,)}}}}.$$

4° Entiers appartenant à E[k,(l')] et tels que  $\Omega_{k,(l)}(n) \equiv s \pmod{q}$ , où (l) est contenu dans (l'), qui a r' éléments, q > 1 et  $s \ge 0$ :

$$\frac{1}{q}\mathbf{C}[\,k,\,(\,l'\,)]\frac{x}{(\log x)^{1-\frac{r'}{\overline{\varphi}(k)}}}.$$

5° Entiers satisfaisant à  $\Omega(n) \equiv s \pmod{q}$ , ou plus généralement à  $\Omega_{k,(n)}(n) \equiv s \pmod{q}$ , où q > 1 et  $s \geq 0 : x/q$ .

6° Entiers satisfaisant à  $n \equiv l \pmod{k}$  et  $\Omega(n) = q$ , où k > 0, l > 0, (k, l) = 1 et  $q \ge 1$ :

$$\left[\frac{1}{\varphi(k)}\right] \frac{x(\log \log x)^{\eta-1}}{(q-1)! \log x}.$$

7° Entiers satisfaisant à  $n \equiv l \pmod{k}$  et  $\Omega(n) \equiv s \pmod{q}$ , où k > 0,  $l \geq 0$ , q > 1,  $s \geq 0$ : x/kq.

8° Entiers satisfaisant aux mêmes conditions qu'en (7) et en outre « quadratfrei » : Q(k, l)x/q, où Q(k, l) ne dépend que de k et l.

Les formules données en 1° et 6° restent valables si l'on ajoute la condition  $\alpha$  n quadratfrei »; de même celles données en 4°, 5° et 7° si l'on remplace  $\Omega_{k,(l)}(n)$  par  $\omega_{k,(l)}(n)$  et  $\Omega(n)$  par  $\omega(n)$ , et celles données en 2° et 3° si l'on ajoute la condition  $\Omega_{k,(l)}(n) = \omega_{k,(l)}(n)$ .

2. On a pour x infini

$$\sum_{2 \le n \le x} \frac{1}{\log \log n} [\omega(n) - \log \log n]^2 \sim \Lambda x,$$

où A est une constante positive.

On a de même,  $\operatorname{si}\left(l\right)$  a r éléments

$$\sum_{3 \le n \le x} \frac{1}{\log \log n} \left[ \omega_{k,(l)}(n) - \frac{r}{\varphi(k)} \log \log n \right]^2 \sim \Lambda_{k,(l)} x$$

où  $\mathbf{A}_{k,(l)}$  est une constante positive dépendant de k et de (l).

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur quelques théorèmes du type de Phragmèn-Lindelöf dans la théorie des fonctions harmoniques de plusieurs variables. Note de M. Alexandre Dinghas, présentée par M. Paul Montel.

Soit U(P) une fonction d'un point  $P(x_1, \ldots, x_n)$  de l'espace  $E_n(x_1, \ldots, x_n)$  harmonique dans un domaine infini G ayant comme frontière une multiplicité infinie  $F_{n-1}$  contenant le point P = O et séparant E. Désignons par  $S_r$  l'intersection de G avec la surface de la sphère

$$(1) x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 = r^2$$

et par  $s_r$  son image par une projection centrale du point P=0 sur la sphère unité

(2) 
$$\xi_1^2 + \xi_2^2 + \ldots + \xi_n^2 = 1.$$

Supposons maintenant que la fonction U est harmonique à l'intérieur de G et vérifie au voisinage de tout point frontière à distance finie Q l'inégalité  $\overline{\lim}_{P\to 0} U(P) \leq o$ . Nous admettons encore qu'il existe à l'intérieur de G au moins un point  $P_0$  pour lequel on a  $U(P_0) > 1$ .

Posons  $V=U-\epsilon$  pour  $U \geq \epsilon$  et V=0 pour  $U \leq \epsilon$ . On voit facilement que l'intégrale

$$(3) m(r) = \int_{s_p} \tilde{V}^2 d\omega$$

où  $d\omega$  désigne l'élément de (2) ne s'annule pas à partir d'un r.

Nous introduisons la variable  $\xi = \log r$  et nous remarquons que l'équation

de Laplace, 
$$\sum_{x_k,x_k}$$
 = o peut s'écrire

(4) 
$$V_{\xi\xi} + (n-2)V_{\xi} + \Delta V = 0,$$

ΔV étant le deuxième opérateur de Beltrami sur (2).

Soit  $\psi(\xi) = m(e^{\xi})$ . Alors on aura en observant que V est nul sur la frontière

(5) 
$$\psi' = 2 \int_{\epsilon} V V_{\xi} d\omega$$

(6) 
$$\psi'' = 2 \int_{s_r} \{ V_{\xi}^2 + V V_{\xi\xi} \} d\omega = 2 \int_{s_r} \{ V_{\xi}^2 - (n-2) V V_{\xi} - V \Delta V \} d\omega.$$

En utilisant la formule de Green et l'inégalité de Schwarz on obtient

(7) 
$$2\psi'' \geq \frac{\psi'^2}{\psi} - (n-2)\psi' + \int_{s_n} \nabla V d\omega,$$

V désignant le premier opérateur de Beltrami. Maintenant la fonction V étant

nulle à la frontière de s, on sait que l'on a toujours

(8) 
$$\int_{s_r} \nabla V d\omega = \lambda(r) \int_{s_r} V^2 d\omega,$$

où  $\lambda(r)$  dépend seulement de  $s_r$  et est défini comme le minimum de  $\int_{s_r} \nabla V d\omega : \int_{s_r} V^2 d\omega$  formé pour toutes les fonctions V ayant un  $\nabla V$  intégrable et qui s'annulent sur la frontière de  $s_r$ .

En utilisant les équations (7) et (8) et posant  $\omega = \log m(r) = \log \psi$  on trouve

(9) 
$$2\omega'' + 2(n-z)\omega' + \omega'^{2} \leq 4\lambda.$$

L'intégration de cette inégalité se fait, en remarquant que l'expression  $\omega' + (n-2)$  doit être positive à partir d'un r. On trouve alors après quelques opérations élémentaires

(10) 
$$\omega' + \frac{\omega''}{\omega' + (n-2)} = \sqrt{4\lambda + (n-2)^2} - (n-2) = 2\alpha_n(r),$$

et l'on tire après deux intégrations successives et en laissant & tendre vers zéro

(11) 
$$m(r)r^{n_{r+2}} = C_0 \int_{r_0}^r x^{n_{r+3}} e^{2\varphi_n(r)} dx + C_1,$$

avec Co > o et

(12) 
$$m(r) = \int_{s_r} \overset{+}{\mathbf{U}}^{2} d\omega \qquad \varphi_n(r) = \int_{r_0}^{r} \frac{a_n(x)}{x} dx.$$

J'ai établi l'inégalité (11) dans le cas spécial n=2 pour la première fois dans une Note publiée dans *Mathem. Zeitschr.* (1936, p. 713-716).

En prenant  $\alpha > 1$  et en posant  $M(r) = Max U sur s_r$ , on trouve

(13) 
$$\mathbf{M}(\alpha r) \geq \mathbf{C}_0 e^{\varphi_n(r)} + \mathbf{C}_1,$$

 $C_0$ ,  $(C_0 > 0)$  et  $C_1$  étant des nouvelles constantes. Alors pour toutes les fonctions U pour qui  $\lim [M(\alpha r)/M(r)]$  est fini, on peut affirmer que

$$\lim_{r \to \infty} e^{-\varphi_n(r)} \log M(r) > 0.$$

Je voudrais remarquer ici que les inégalités spéciales de ma Note citée de 1936 ont été retrouvé recemment par M. Pfluger (1). Dans le cas où G est le domaine  $x_1 > 0$ , on a  $\lambda = n - 1$  et l'on peut démontrer que la fonction  $\sqrt{m} r^{n-1}$  est une fonction convexe de  $r^n$ , et par conséquent  $\sqrt{m(r)}$ : r tend vers une limite positive.

Je reviendrai sur ce sujet dans une prochaine Note.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 229, 1949, p. 542-543.

THÉORIE DU POTENTIEL. — Analogue tri-dimensionnel au théorème de M. Synge concernant les champs vectoriels plans qui s'annulent sur une frontière fermée. Note de M. CLIFFORD TRUESDELL, transmise par M. Jacques Hadamard.

M. Synge (4) a obtenu la caractérisation suivante : soient w et  $\theta$  deux fonctions données dans un domaine plan A, dont la frontière est B; pour qu'il existe un champ vectoriel u, v tel que  $u_x + v_y = \theta$  et  $v_x - u_y = w$  en A, u = v = 0 sur B, il faut et il suffit que  $\int (w U - \theta V) dA = 0$ , U et V étant deux fonctions harmoniques conjuguées arbitraires. Dans une Note antérieure (2) dont nous conservons les notations, j'ai obtenu une caractérisation des champs à trois dimensions qui s'annulent sur une frontière fermée, mais elle diffère du résultat de M. Synge en ce qu'il y a deux conditions à satisfaire, dont une est la condition aux limites  $w_n = 0$ . Dans la Note actuelle, je donne une seconde caractérisation qui est complètement analogue au théorème de M. Synge.

Theoreme. — Soient définis  $\overrightarrow{w}$  et 0 par les conditions de notre Note antérieure. Soit F la classe des champs  $\overrightarrow{f}$  tels que  $\operatorname{rot} \overrightarrow{f} = \operatorname{grad} \psi$  (d'où  $\nabla^2 \psi = o$ ). Pour qu'il existe un champ vectoriel  $\overrightarrow{v} \in C_0$  tel que  $\operatorname{div} \overrightarrow{v} = 0$ ,  $\operatorname{rot} \overrightarrow{v} = \overrightarrow{w}$ , il faut et il suffit que

$$\int_{\mathbf{v}} \left[ \psi \, \theta + \stackrel{\rightarrow}{f} \times \stackrel{\rightarrow}{w} \right] d\mathbf{V} = \mathbf{0},$$

pour tout  $f \in F$ .

Démonstration de nécessité. — Si v \( \) C', nous avons l'identité

$$\operatorname{div}(\psi \stackrel{\Rightarrow}{\wp}) = \psi \theta + \stackrel{\Rightarrow}{\wp} \times \operatorname{rot} \stackrel{\Rightarrow}{f} = \psi \theta + \operatorname{div}(\stackrel{\Rightarrow}{f} \wedge \stackrel{\Rightarrow}{\wp}) + \stackrel{\Rightarrow}{f} \times \stackrel{\Rightarrow}{\wp}.$$

Par la transformation de Green, il vient

$$\int_{\mathbf{V}} \left[ \psi \theta + \overrightarrow{f} \times \overrightarrow{v} \right] d\mathbf{V} = \oint_{\mathbf{S}} d\overrightarrow{\mathbf{S}} \times \left[ \psi \overrightarrow{v} + \overrightarrow{v} \wedge \overrightarrow{f} \right],$$

d'où suit (A) si  $\stackrel{>}{\circ} \in C'_{\circ}$ .

Démonstration de suffisance. — Dans (A), posons  $\psi = 1$ ,  $\hat{f} = 0$ ; il vient  $\int_{V} \theta \, dV = 0$ . Posons ensuite  $\psi = 1$ ,  $\hat{f} = \operatorname{grad}\chi$ ,  $\chi$  étant une fonction uniforme arbitraire à dérivées continues. Nous obtenons

$$0 = \int_{V} \operatorname{grad}\chi \times \overset{\rightarrow}{w} \, dV = \int_{V} \operatorname{div}(\chi w) \, dV = \oint_{S} \overset{\rightarrow}{dS} \times \overset{\rightarrow}{w} \chi.$$

<sup>(1)</sup> Quart. Appl. Math., 8, 1950, p. 107-108.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 32, 1951, p. 1277.

Puisque  $\chi$  est arbitraire, il faut que  $d\stackrel{?}{S} \times \stackrel{?}{w}$  s'annule sur S, donc  $w_n = 0$ . La condition  $(1)_2$  de la Note antérieure est donc conséquence de (A). Passons à  $(1)_1$ . Soit  $\stackrel{?}{h} = \operatorname{grad}\Phi$ ,  $\Phi$  étant une fonction harmonique arbitraire, et définissons  $\stackrel{?}{f_4} = \stackrel{?}{j}\Phi_z - \stackrel{?}{k}\Phi_r$ . On a donc

$$\operatorname{rot} \overrightarrow{f_1} = -\overrightarrow{i}(\Phi_{yy} + \Phi_{zz}) + \overrightarrow{j}\Phi_{xy} + \overrightarrow{k}\Phi_{xz} = \overrightarrow{i}\Phi_{xx} + \overrightarrow{j}\Phi_{xy} + \overrightarrow{k}\Phi_{xz} = \operatorname{grad}\Phi_{x}.$$

Par conséquent  $f_4 \in F$ , d'où et de (A) suit que

$$\int_{\mathbf{v}} \left[ \Phi_x \theta - \left( \Phi_y w_z - \Phi_z w_y \right) \right] d\mathbf{V} = \mathbf{0}.$$

Par permutation cyclique nous obtenons deux équations analogues en  $\Phi_{j}\theta, \ldots, \Phi_{z}\theta, \ldots$  En multipliant ces trois équations par i, j, k et les ajoutant, nous obtenons la condition  $(1)_{i}$ , qui est donc aussi conséquence de (A). En vertu du théorème de notre Note antérieure, il suit que la condition (A) est suffisante.

Nos résultats possèdent une signification cinématique évidente.  $\theta$  est l'expansion,  $\overrightarrow{w}$  le vecteur tourbillon du champ de vitesses  $\overrightarrow{v}$  d'un mouvement qui adhère aux parois. Nous avons donc caractérisé la classe des  $\theta$  et des  $\overrightarrow{w}$  d'un tel mouvement. Dans le cas spécial  $\theta = 0$ , nous déduisons de (A) une formule dont la nécessité a été signalée par M. Becker (3).

CALCUL SYMBOLIQUE. — Une nouvelle formule opératoire. Note de M. Pierre Humbert, présentée par M. Henri Villat.

Partons de la transformation de Laplace-Carson,

$$\varphi(p) = p \int_0^\infty e^{-\mu s} f(s) ds, \qquad \varphi(p) \subset f(t)$$

et remplaçons p par  $\log(p+\sqrt{p^2+1})$ . Il vient

$$\frac{\varphi[\log(p+\sqrt{p^2+1})]}{\log(p+\sqrt{p^2+1})} = \int_0^{\infty} (p+\sqrt{p^2+1})^{-s} f(s) \, ds.$$

Il est aisé d'écrire l'image du second membre : on connaît en effet la correspondance

$$\frac{p}{\sqrt{p^2+1}}\left(p+\sqrt{p^2+1}\right)^{-s}\!\subset\!\mathrm{J}_s(t),$$

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 228, 1949, p. 1630-1632, théorème 1.

où J est la fonction de Bessel. On aura donc

$$\frac{p}{\sqrt{p^2+1}} \frac{\varphi\left[\log\left(p+\sqrt{p^2+1}\right)\right]}{\log\left(p+\sqrt{p^2+1}\right)} \subset \int_0^\infty J_s(t) f(s) ds,$$

formule curieuse, et qui semble nouvelle. Suivant la terminologie que nous avons proposée (1), c'est une formule de transformation du second groupe.

On écrira des formules analogues en prenant, à la place de l'expression  $p + \sqrt{p^2 + 1}$ , les expressions  $p + \sqrt{p^2 - 1}$  ou  $p + \sqrt{p^2 - i}$ , qui conduisent aussi à des images besséliennes connues.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE GLOBALE. — Quelques propriétés des variétés kählériennes closes. Note (\*) de M. Heinrich Guggenheimer, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Sur une variété kählérienne close, toute classe de de Rham ne contient plus d'une seule forme pure; applications à la géométrie différentielle et la topologie de ces variétés.

1. Cette Note fait suite à trois Notes antérieures (1). On a vu dans II que toute forme pure, fermée et effective est harmonique. La troisième de ces conditions est superflue.

Théorème. — Toute forme pure fermée sur une variété kählérienne close est harmonique.

La démonstration est basée sur les relations (2)

$$d\Phi_k^r \subset \Phi_k^{r+1} + \Phi_{k+1}^{r+1}, \qquad d\Phi_{(k)}^r \subset \Phi_{(k)}^{r+1} + \Phi_{(k+1)}^{r+1}.$$

Soit  $\varphi_{(k)}^r = \sum_{j \leq k} \varphi_{(k)j}^r$ ,  $d\varphi_{(k)}^r = 0$ , alors  $\tilde{d}\varphi_{(k)}^r = 0$ . [(cf. I.3)]. Posons  $\varphi_{(k)j}^r = L^j \psi_{(k-j)}^{r-2j}$  et supposons  $\varphi_{(k)l}^r \neq 0$ ,  $\varphi_{(k)s}^r = 0$  (s > l). Alors  $d\varphi_{(k)l}^r = \mu_l^{r+1}$ ,  $\tilde{d}\varphi_{(k)l}^r = \chi_l^{r+1}$  et  $\tilde{d}d\varphi_{(k)l}^r = \frac{r^{r+2}}{l}$ . (II.3) nous donne  $-(l+1)\delta\Lambda^l \varphi_{(k)l}^r = \tilde{d}\Lambda^{l+1} \varphi_{(k)l}^r - \Lambda^{l+1} \tilde{d}\varphi_{(k)l}^r = 0$ , c'est-à-dire que  $\delta\psi_{(k-l)}^{r-2l} = 0$ . Mais comme  $-\delta d\psi_{(k-l)}^{r-2l} = \tilde{d}\Lambda d\psi_{(k-l)}^{r-2l} - \Lambda \tilde{d}d\psi_{(k-l)}^{r-2l} = 0$ ,  $dd\psi_{(k-l)}^{r-2l} = 0$ ,  $d\psi_{(k-l)}^{r-2l}$  est une forme harmonique homologue à zéro, donc nulle (3).

Nous avons démontré que  $\psi_{(k-l)}^{r-2l}$  est harmonique, mais [cf. (II.4)], alors  $\varphi_{(k)j}^r$  est harmonique et l'on démontre le théorème par récurrence.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 221, 1945, p. 398.

<sup>(\*)</sup> Séance du 2 avril 1951.

<sup>(1)</sup> B. Eckmann et H. Guggenheimer, Comptes rendus, 229, 1949, p. 464, 489, 503. Ces Notes seront citées dans le texte par I, II, III respectivement.

<sup>(2)</sup> H. Guggenheimer, Variétés symplectiques. Coll. Topologie Strasbourg, 1951 (polycopié).

<sup>(3)</sup> P. Bidal et G. de Rham, Les formes différentielles harmoniques. Comm. math. helv., 19, p. 1.

Toute forme pure cofermée est l'adjointe d'une forme pure fermée :

Corollaire 1. — Toute forme pure cofermée sur une variété kählérienne close est harmonique.

2. Les formes  $\Psi_r$  qui donnent les classes caractéristiques de Chern (\*) sont pures et fermées :

COROLLAIRE 2. — Tout polynome à coefficients constants formé avec les formes de Chern est harmonique, en particulier un tel polynôme n'est pas homologue à zéro s'il est  $\neq$  0 en un point (toujours sur une variété kählérienne close).

Les formes

$$\sum a_{r_1...r_{k+1}} \Psi_{r_1}^{n_1} \wedge \ldots \wedge \Psi_{r_k}^{n_k} \wedge \omega^{2n_{k+1}}, \qquad \sum_{l \leq k} n_l(n-r_l+1) + n_{k+1} = q,$$

constituent un espace vectoriel dans tout point de la variété; soit  $R_{2q}$  le maximum de son rang sur la variété :  $\cdot$ 

Corollaire 3. —  $b^{2q} \underline{\succeq} \max(R_{2q}, R_{2(n-q)}) \underline{\succeq} I$ .

Une métrique telle que  $R_{ik} = cg_{ik}$  est appelée einsteinienne (\*). Si le deuxième nombre de Betti  $b^2$  de la variété considérée est égal à un,  $\Psi_n$  doit être proportionnel à  $\omega^2 = i\Sigma g_{ik} dz_i / \sqrt{d\bar{z}_k}$  mais

$$\Psi_n = \frac{1}{2\pi i} \sum_{i} \mathbf{K}_{ik} dz_i \wedge d\overline{z}_k.$$

COROLLAIRE 4. — Toute métrique hermitienne sans torsion sur une variété kählérienne avec b<sup>2</sup> = 1 est einsteinienne.

La réciproque de ce corollaire n'est pas vraie; il existe des variétés à métrique einsteinienne (hermitienne sans torsion) et  $b^2$  aussi grand que l'on veut.

Le scalaire de courbure  $R = 2\pi i \Lambda \psi_n$  est harmonique :

Corollaire 5. — Le scalaire de courbure R de toute métrique hermitienne sans torsion sur une variété kählérienne close est constant.

Soit  $G = \det(g_{i\bar{k}})$ , on a (°)  $R_{i\bar{k}} = (\partial^2 \log G/\partial z_i \partial \bar{z}_k)$ . En vertu du corollaire 2,  $\Psi_n^n$  est proportionnel à l'élément de volume  $\omega^{2n}$ :

COROLLAIRE 6:

$$\det\left(\frac{\partial^2 \log G}{\partial z_i \, \partial z_k}\right) = \text{const. } G^n.$$

Des cas particuliers de cette relation ont été étudiés déjà par Kähler (6).

<sup>(\*)</sup> Characteristic classes of hermitian manifolds. Ann. of Math., 47, 1946, p. 85, surtout formule (39).

<sup>(5)</sup> S. Bochner, Curvature in Hermitian Metric. Bull. Amer. Math. Soc., 53, 1947, p. 179.

<sup>(6)</sup> Ueber eine bemerkenswerte hermitische Metrik. Abh. Math. Sem. Hamburg, 9, 1933, p. 173.

On aura d'autres relations en écrivant que

$$\Sigma \Psi_{r_i}^{n_i} \wedge \ldots \wedge \Psi_{r_k}^{n_k} = c \omega^{2n}, \qquad \Sigma n_i (n-r_i+1) = n.$$

COROLLAIRE 7. — Si le rang du tenseur de Ricci d'une métrique hermitienne sans torsion sur une variété kählérienne close est maximal en un point, il est constant, et est maximal pour toute métrique hermitienne sans torsion définie sur la variété.

C'est une conséquence immédiate des corollaires 6 et 2.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Fonctions aléatoires H(t) à valeurs entières, dépendant de processus à la fois markoviens et stationnaires. Note de M. Paul Lévy, présentée par M. Jacques Hadamard.

Dans deux Notes antérieures (1), l'auteur a étudié des cas particuliers et des exemples. Il s'agit ici des éléments d'une théorie générale.

1. Pour une théorie générale de ces fonctions, il y a intérêt à dépasser aussi vite que possible le point de vue de Bernoulli, c'est-à-dire l'étude des probabilités de passage  $P_{h,k}(t)$ , et étudier les propriétés probables ou presque sûres des fonctions H(t) elles-mêmes.

Les déterminations possibles de ces fonctions peuvent être réparties en six types, se distinguant par la nature de l'ensemble E des points de discontinuité. Premier type (ou type fini): E n'a aucun point d'accumulation à distance finie. Second type (ou type transfini): E est bien ordonné, et a au moins un point d'accumulation à distance finie. Troisième type: E est dénombrable, mais n'est pas bien ordonné. Quatrième type: E est de mesure nulle, mais non dénombrable. Cinquième type: E est de mesure positive, mais ne contient aucun intervalle. Sixième type: E contient au moins un intervalle.

Pour le processus lui-même, nous dirons qu'il est du  $n^{\text{lème}}$  type  $(n \leq 6)$  si toutes les fonctions  $P_{h,k}(t)$  sont mesurables, si la fonction H(t) peut être du  $n^{\text{lème}}$  type [c'est-à-dire si, au moins pour certaines déterminations initiales de  $H(t_0)$ , elle a une probabilité positive d'appartenir à ce type], et si elle ne peut pas appartenir à un type d'indice plus élevé. Si au moins une des fonctions  $P_{h,k}(t)$  n'est pas mesurable, nous dirons que le processus est du septième type.

Les sept types existent effectivement. Le premier type sera aussi appelé  $type\ fini$ , et le second,  $type\ transfini$ . Les deux derniers sont des types dégénérés. Pour ces types, il peut arriver que la fonction H(t) soit partout discontinue dans un intervalle; elle y est alors presque sûrement non mesurable.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 467 et 1208.

2. L'utilité de cette classification, évidemment un peu arbitraire, est prouvée par des théorèmes tels que les suivants :

1° Un processus du type fini est bien défini par les coefficients  $\lambda_h$  et  $P_{h,k}$  définis dans ma première Note. Il n'en est ainsi pour aucun autre type.

On peut exprimer le même fait en disant que, pour le type fini et pour ce type seulement, le système des équations différentielles de Kolmogoroff

$$\frac{d\mathbf{P}_{h,k}(t)}{dt} = \sum_{l} p'_{l,k} \mathbf{P}_{h,l}(t) \qquad [p'_{l,k} = \mathbf{P}'_{l,k}(+o)],$$

admet un système de solutions et un seul pour lequel  $P_{h,k}(+o) = \hat{o}_{h,k}$ .

Pour des données ne correspondant pas à ce cas, il peut y avoir une large indétermination, ou au contraire impossibilité (même si les conditions nécessaires triviales indiquées dans ma Note citée sont vérifiées).

2° L'absence d'états instantanés (non fictifs) caractèrise les quatre premiers types.

3° Pour les six premiers types, chaque fonction  $P_{h,k}(t)$  est, ou bien toujours nulle (de zéro exclu à l'infini), ou bien toujours positive.

Ce théorème a été énoncé dans ma première Note citée, mais sous la condition restrictive  $\sum_{k} P_{h,k} = 1$  admise au début de la dite Note et qui n'est pas nécessaire.

 $4^{\circ}$  Pour les six premiers types, chaque fonction  $P_{h,k}(t)$  a, pour t infini, une limite bien déterminée, positive ou nulle (il peut arriver que toutes ces limites soient nulles).

Ces deux théorèmes généraux relatifs aux six premiers types ne s'appliquent pas au septième.

3. Aussi bien pour les fonctions H(t) étudiées ci-dessus que pour les chaînes stationnaires de Markoff, il existe des cas où il peut arriver que le système dont l'évolution est définie par H(t) (ou par la suite des  $H_n$ ) reste indéfiniment dans des états constituant un groupe de passage. Il ne semble pas que cette possibilité, qui distingue essentiellement les fonctions H(t) les plus générales de celles qui n'ont qu'un nombre fini de valeurs possibles, ait encore été signalée ( $^2$ ).

Signalons enfin l'impossibilité de continuer à définir le cas ergodique par le fait que les limites  $P_{h,k}(\infty)$  ne dépendent que de k. Nous proposons de dire qu'un groupe final G est ergodique si, l'état initial appartenant à G, chaque état de ce groupe est presque sûrement réalisé pour des valeurs arbitrairement grandes de t (3). Alors, pour  $A_h$  et  $A_k \in G$ ,  $P_{h,k}(\infty) = P_k$  (indépendant de h),

<sup>(2)</sup> En raison de cette possibilité, il nous paraît difficile d'admettre la terminologie de A. Kolmogoroff, qui considère les éléments d'un groupe de passage comme non essentiels (unwesentlich). L'expression même groupe de passage devient critiquable.

<sup>(3)</sup> S'il s'agit de chaînes, il faut en outre préciser que le groupe n'est pas cyclique. Sans cette restriction, on aurait ce que M. Fréchet appelle un groupement presque ergodique.

et les P<sub>k</sub> sont tous nuls ou tous positifs. Dans le premier cas, G sera dit faiblement ergodique. La définition que nous rejetons conduirait à appeler ergodiques des systèmes comportant plusieurs groupes finaux, si ces groupes sont tous non ergodiques ou faiblement ergodiques.

HYDRAULIQUE. — Sur le déversement au-dessus des barrages en enrochements.

Note de M. Léopold Escande, transmise par M. Charles Camichel.

Cette Note montre, au moyen d'expériences effectuées à échelle très réduite, que l'on ne peut admettre l'évacuation des crues par déversement direct sur un barrage en enrochements.

Nous avons étudié le déversement de crues, d'importance variable. au-dessus d'un barrage en enrochements, de 20 m de hauteur, constitué par des blocs de dimension unitaire moyenne comprise entre 16 et 32 cm, en opérant sur un modèle réduit à l'échelle 1/80°, monté dans un canal de verre, d'une largeur de 30 cm. Le masque d'étanchéité amont et le couronnement du modèle sont réalisés au moyen d'une plaque métallique.

1° Dans une première série d'expériences, le parement aval des enrochements ne comporte aucune protection; le déversement même sous une charge très faible provoque une destruction très rapide des enrochements.

Comme le montre la figure 1, dès le début de l'écoulement, la lame déversante entame le parement aval et, simultanément l'eau, s'infiltre dans le corps du barrage. Sous l'action combinée du déversement et des souspressions, le massif d'enrochements s'effondre brusquement vers l'aval.

2º Nous avons ensuite réalisé la même expérience sur un modèle identique au précédent, mais dont le parement aval est protégé par des gabions de 1 × 1 × 1,75 m, schématisés dans le modèle réduit par des petits blocs de ciment.

Le déversement a eu pour conséquence (fig. 2) une infiltration progressive et très rapide de l'eau déversante dans le corps du barrage, à travers les gabions; celle-ci a engendré une sous-pression massive qui, au bout d'un certain temps, a soulevé certaines portions de la couche de gabions du parement aval. L'eau déversante attaquant alors directement la brèche ainsi formée, a provoqué un effondrement brusque de l'ouvrage.

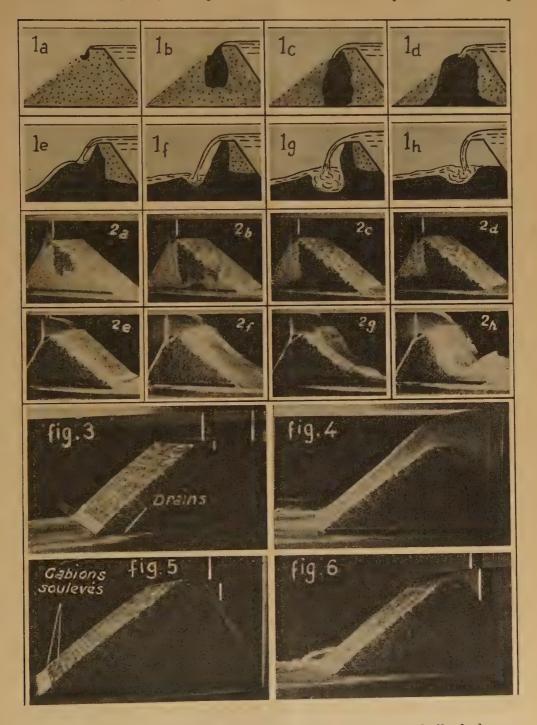
3" Pour mieux analyser les causes de la rupture précédente, nous avons adopté un montage spécial (fig. 3), permettant d'éliminer au moins en grande partie la mise en sous-pression du parement aval : l'importance des drains correspondants était d'ailleurs telle que la réalisation pratique d'un tel dispositif serait impossible pour un ouvrage industriel.

Nous avons fait passer sur ce modèle 20 crues successives, donnant très rapidement à la charge déversante une valeur de 11 cm, soit 8,80 m pour

SÉANCE DU 9 AVRIL 1951.

1403

l'ouvrage réel (fig. 4). Chaque crue était maintenue pendant un temps



de 30 mn, homologue d'une durée de l'ordre de 4 h 30 à l'échelle du barrage en vraie grandeur.

Ces expériences n'ont pas abouti à la rupture de l'ouvrage. Tout au plus, a-t-on pu constater certains mouvements de quelques blocs-gabions du parement aval dont l'ensemble a été légèrement soulevé, dans la partie inférieure, par la sous-pression résiduelle.

La figure 5 permet de se rendre compte des mouvements des gabions constituant le parement aval : deux d'entre eux sont plus particulièrement soulevés au point de déformer la lame déversante, lors de l'écoulement d'une

faible crue (fig. 6).

En supprimant le dispositif de drainage, nous avons obtenu une destruction rapide du barrage en le soumettant à de nouveaux déversements.

Conclusion. — D'après ces expériences, le déversement sur un barrage en enrochements ne peut être admis, même en protégeant le parement aval par des gabions.

L'emploi d'un parement maçonné ne serait guère plus recommandable, en raison des tassements des enrochements qui provoqueraient des cassures

inévitables.

Sur le plan purement théorique, une solution pourrait être probablement fournie par l'emploi d'un revêtement de protection assez souple pour suivre les déformations du barrage et assez étanche pour empêcher les infiltrations massives dans le corps de celui-ci. La réalisation d'un tel revêtement sans être a priori rigoureusement impossible, n'appartient pas actuellement au domaine de la pratique.

ASTRONOMIE. — Photométrie globale des nébuleuses extragalactiques par la méthode de Schilt. Note de M. Joseph Bigay, présentée par M. André Danjon.

On a cherché à vérisser expérimentalement, sur des clichés obtenus principalementavec une chambre de Schmidt à f/2 si la méthode de Schilt était applicable à la comparaison photométrique des nébuleuses entre elles. Il semble qu'on puisse atteindre par cette méthode une précision moyenne de l'ordre de  $\pm$  0,2 mag et éviter à peu près complètement les erreurs systématiques.

1. On a montré dans une Note récente (¹) que les déterminations de magnitudes globales des nébuleuses extragalactiques pouvaient être faites correctement par les méthodes qui utilisent un diaphragme (cellule photo-électrique, photographie du cercle oculaire) et par l'intégration des profils photométriques. Mais, on ne peut ainsi étudier qu'un seul objet à la fois et le rendement est sans doute trop faible pour permettre d'effectuer de très nombreuses mesures. On a vu également que la comparaison directe des

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 312.

nébuleuses à des étoiles standard, sur des clichés focaux ou extra-focaux n'est pas possible : les écarts individuels de magnitude dépassent fréquemment i et l'on commet une erreur systématique généralement comprise entre 0,4 et i. On peut se demander si la comparaison par la méthode de Schilt par exemple, de nébuleuses à d'autres nébuleuses de magnitudes bien connues, ne pourrait pas par contre conduire à des mesures correctes? La séquence photographique établie dans l'amas Virgo (¹) m'a permis d'étudier expérimentalement la valeur d'une telle méthode et d'apprécier son degré d'exactitude.

- 2. A priori, la méthode de Schilt peut paraître inapplicable à la photométrie des nébuleuses qui présentent de très grandes différences de forme, de diamètre apparent et de brillance. Le calcul permet de fixer les conditions optima de densité pour que la grandeur mesurée, au microphotomètre Lallemand par exemple, soit indépendante du diamètre apparent de la nébuleuse. On trouve que la densité d doit satisfaire à la condition  $d = \log(\gamma + 1)$ . La densité optima sera donc très faible : de l'ordre de 0,5 ou 0,6 elle pourrait être un peu accrue en utilisant des plaques lentes à facteur de contraste  $\gamma$  élevé mais néanmoins, les clichés devraient être sous-exposés, donc peu propices à l'enregistrement des nébuleuses.
- 3. On a expérimenté assez longuement la méthode de Schilt au moyen de divers clichés de la séquence de nébuleuses de Virgo, obtenus au Schmidt de Lyon (2) (O = 28 cm; F = 59 cm) et sur un cliché à la chambre Zeiss (O = 17 cm; F = 120 cm). Les densités mesurées sur tous ces clichés sont nettement supérieures à la valeur optima : de 1 à 1,5 environ pour des y voisins de 2. La figure 1 relative à un cliché pris au Schmidt donne une idée de la précision qu'on peut espérer : en abscisses les magnitudes Fabry, en ordonnées, dans une échelle arbitraire, les densités, voile de la plaque déduit, mesurées au microphotomètre Lallemand. Pour cinq courbes analogues, les plus grands écarts à la moyenne dépassent rarement et de très peu ± 0,20 mag et l'erreur moyenne est ± 0,082 mag. Les écarts ne revêtent aucune allure systématique relativement à la classe, à la forme ou au diamètre apparent de la nébuleuse. De plus, pour un même objet, ils changent assez souvent de sens quand on passe d'une courbe à l'autre. Ils semblent donc imputables principalement aux erreurs de mesure des densités. Les résultats sont sensiblement moins bons avec le cliché pris à la chambre Zeiss (pose 3 h, par ciel pur, sur plaque Kodak 103 a 0). Pour 48 mesures, l'écart moyen est de ±0,154 mag.
- 4. On a mesuré par la méthode de Schilt 10 clichés pris au Schmidt de Lyon dans des régions riches en galaxies assez brillantes (Coma Bere-

<sup>(2)</sup> L'Astronomie, 59, 1945, p. 137.

nices, Ursa Major) et l'on a obtenu ainsi les magnitudes globales de 151 nébuleuses; les résultats détaillés seront donnés ailleurs. Les mesures ont toutes été faites par comparaison directe aux nébuleuses standard de la séquence Virgo. A titre de contrôle, on a considéré les nébuleuses mesurées à la fois par la méthode de Fabry et par la méthode de Schilt (38 objets

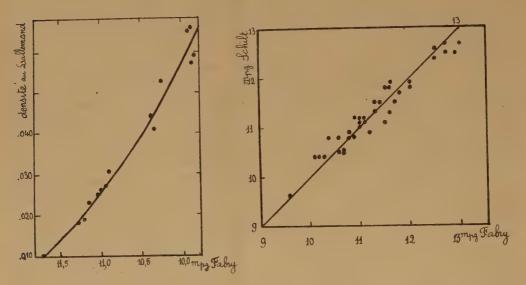


Fig. 1. — Relation entre les magnitudes Fabry α et les densités mesurées au « Lallemand » (méthode de Schilt).

Fig. 2. — Comparaison des magnitudes Schilt aux magnitudes Fabry.

communs) et porté leurs magnitudes sur la figure 2. On ne constate pas d'erreur systématique sensible entre les deux séries de mesures : les trois plus grands écarts atteignent ±0,40 mag et l'écart moyen est de ±0,22 mag. Bien qu'on ne puisse prétendre obtenir la même précision qu'avec les méthodes photoélectriques ou de Fabry, la comparaison photométrique des nébuleuses entre elles par la méthode de Schilt semble donc possible, même en se plaçant assez loin des meilleures conditions de densité. On pourrait déterminer ainsi très rapidement les magnitudes globales des galaxies avec une précision de l'ordre de 0,2 mag, probablement suffisante en vue des travaux statistiques. Néanmoins, l'application de cette méthode nécessite beaucoup de précautions expérimentales et de soin dans les mesures; les densités notamment doivent être mesurées avec une très grande précision, tant celles des images nébulaires que celles du voile de fond du cliché.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — Sur l'Hydrodynamique quantique de l'hélium aux très basses températures. II. Les deux fluides. Note (\*) de M. Daniel Massignon, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Une Note antérieure (1) a montré, sur l'exemple simple d'un gaz parfait, l'un des aspects de l'influence de la forme de l'enceinte sur la condensation de Bose-Einstein. Pour un fluide réel, il faut au moins faire intervenir, en se servant du formalisme de l'Hydrodynamique quantique:

a. les parois, qui joueront un rôle capital dans notre interprétation. Il n'est pas, en général, possible de se contenter des conditions aux limites usuelles. Un premier progrès, grâce à un potentiel fonction de la seule distance à la paroi, consiste à traiter celle-ci comme une barrière de potentiel, verticale ou non, bordée à sa base par un fossé de potentiel, dont la profondeur et la largeur dépendent de la nature physique et chimique de la paroi. Les calculs sont praticables si l'on simplifie la forme de la barrière, comme en théorie quantique des chocs. Il peut être utile aussi de faire dépendre ce potentiel du temps: propagation et excitation d'ondes, évaluation des self-énergies des atomes d'hélium résultant de leur couplage avec une paroi vibrante (son, paroi diatherme dans un thermostat),.... Les calculs sont possibles si l'on traite la partie variable  $\Phi(r,t) - \Phi(r,o)$  comme une perturbation de l'énergie.

b. les interactions entre atomes d'hélium. Les équations permettent, en principe, de traiter les problèmes d'une façon assez générale avec un potentiel de Slater ou de Lennard-Jones. L'éventualité d'une excitation de l'atome d'hélium paraît négligeable à ces basses températures.

c. la pesanteur, dont le potentiel -mgz, lentement variable  $(6,5.10^{-21}$  ergs/cm vertical) permet de traiter presque tous les problèmes sur une équipotentielle.

2. La condensation de Bose-Einstein se produit dans l'espace des impulsions : c'est donc la méthode de seconde quantification en Hydrodynamique quantique (²) qui semble ici la mieux adaptée. La forme de la plupart de ses opérateurs ne dépend pas des potentiels. Si l'on développe les opérateurs  $\psi(R)$  et  $\psi^*(R)$  en série de Fourier dans un parallélépipède ayant les dimensions du capillaire (o  $\leq x \leq l$ ; o  $\leq y$ ,  $z \leq d \ll l$ ), il vient

$$\begin{split} &\psi(\mathbf{R}) = v^{-1} \sum a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad \psi^{*}(\mathbf{R}) = v^{-1} \sum a_{\mathbf{k}}^{*} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (v = ld^{2}), \\ &\rho(\mathbf{R}) = m\psi^{*}\psi = m v^{-1} \sum a_{\mathbf{k}'}^{*} a_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}} = \rho_{1} + \rho_{2} + \rho_{3}, \\ &\mathbf{J}(\mathbf{R}) = \frac{\hbar}{2i} \left( \psi^{*} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}} - \frac{\partial \psi^{*}}{\partial \mathbf{R}} \psi \right) = v^{-1} \sum a_{\mathbf{k}'}^{*} a_{\mathbf{k}} \frac{\mathbf{k} + \mathbf{k}'}{2} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}} = \mathbf{J}_{1} + \mathbf{J}_{2} + \mathbf{J}_{3} \end{split}$$

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 mars 1951.

<sup>(1)</sup> Comples rendus, 232, 1951, p. 1336.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 228, 1949, p. 1280 et 1331.

où les opérateurs  $\rho(\mathbf{R})$  et  $\mathbf{J}(\mathbf{R})$  représentent respectivement la densité et le courant de masse, grandeurs locales observables (2) dont les valeurs dans le fluide sont  $\overline{\rho}(\mathbf{R}) = \operatorname{Trace} \mathfrak{L}\rho(\mathbf{R})$  et  $\overline{\mathbf{J}}(\mathbf{R}) = \operatorname{Trace} \mathfrak{L}\mathbf{J}(\mathbf{R})$ ;  $\mathfrak{L}$  est l'opérateur statistique qui représente l'état hydrodynamique du fluide. Chacun des opérateurs  $\rho$  et  $\mathbf{J}$  est la somme de trois termes qui correspondent respectivement aux ondes matérielles se propageant parallèlement à l'axe du capillaire (3)  $(\rho_1, \mathbf{J}_1 : \text{termes formés avec } a^*_{\alpha',0'}a_{\alpha\beta\gamma}$  où  $\{\beta, \gamma\} \neq \{0, 0\}$  et  $\{\beta', \gamma'\} \neq \{0, 0\}$  et au couplage entre ces deux sortes d'ondes  $(\rho_3, \mathbf{J}_3 : \text{termes en } a^*_{\alpha',00}a_{\alpha\beta\gamma} \text{ et en } a^*_{\alpha\beta\gamma}a_{\alpha',00}$  où  $\{\beta, \gamma\} \neq \{0, 0\}$ ). Dans les conditions expérimentales où ces couplages sont faibles, l'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{\partial \overline{\rho_1}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \overline{\mathbf{J}}_1 = 0, \qquad \frac{\partial \overline{\rho_2}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \mathbf{J}_2 = 0.$$

La superposition de ces deux groupes d'ondes matérielles apparaît alors à l'observateur comme le mélange de deux fluides au sens classique. Il est aisé de voir que ces deux fluides vérifient sur les parois les conditions aux limites respectives  $(\overline{\mathbf{J}_1})_{\perp} = 0$ ,  $(\overline{\mathbf{J}_1})_{\parallel} \neq 0$ ,  $(\overline{\mathbf{J}_2})_{\perp} = 0$  et  $(\overline{\mathbf{J}_2})_{\parallel} = 0$  par lesquelles Landau détermine les propriétés de ses fluides normal et superfluide. En particulier, le fluide  $(\overline{\rho_1}, \overline{\mathbf{J}_1})$  glisse sans frottement sur la paroi. D'une manière générale, les propriétés hydrodynamiques de ces fluides sont très proches de celles qu'exposent les théories de Landau et de Tisza.

3. En évaluant la probabilité P d'une transition entre des états d'impulsion  $\mathbf{k}\{\alpha,\beta,\gamma\}$  et  $\mathbf{k}'\{\alpha',o,o\}$  appartenant respectivement au deux groupes d'ondes matérielles, il est possible d'obtenir quelques indications sur les conditions expérimentales favorables à l'observation de cet aspect « mélange de deux fluides ». A l'équilibre thermodynamique,

$$P\{\mathbf{k}\rightarrow\mathbf{k}'\}=\frac{8\,m^2}{\hbar^4}\,\frac{\overline{n_k(n_{k'}+\mathbf{1})}\,(\mathbf{T})}{(\mathbf{k}^2-\mathbf{k}'^2)^2}|C_{k-k'}|^2\left[\mathbf{1}-\cos\frac{\hbar}{2\,m}(\mathbf{k}^2-\mathbf{k}'^2)\,t\right],$$

où  $n_k$  et  $n_{k'}$  sont les « nombres » de particules d'impulsions  $h\mathbf{k}$  et  $h\mathbf{k}'$ ;  $C_{k-k'}$  est le coefficient de Fourier des potentiels perturbateurs relatifs à une molécule (fossé de potentiel, interactions). On vérifie que :

a. la probabilité d'une transition du type invoqué contient le facteur  $(d/l)^*$ : les effets de couplage diminuent avec le diamètre du capillaire;

<sup>(3)</sup> Ces impulsions  $\{\alpha, 0, 0\} \mid \alpha \mid \leq l/d$  correspondent aux états les plus bas de la phase condensée en impulsion d'un gaz parfait (1). Ils pourront donner lieu à des effets observables, pour un fluide réel s'ils sont occupés par une partie non négligeable du fluide. Il paraît donc nécessaire de supposer, dans cette théorie, que certains aspects essentiels du phénomène de condensation d'un gaz de Bose-Einstein n'ont pas complétement disparu du liquide. L'étude des interactions entre atomes d'hélium montre que cette hypothèse n'est pas déraisonnable.

b. elle décroît avec  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^{-2}$ : seules les impulsions voisines de la sphère de condensation de Bose-Einstein apportent une contribution notable aux effets de couplage et ceux-ci, comme l'importance relative des états autres que  $\{\alpha, 0, 0\}$ , décroissent avec la température.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur la conservation de l'énergie en Mécanique quantique. Note de M. Guy Rideau, présentée par M. Louis de Broglie.

La présente Note doit être considérée comme la suite d'une Note récente (1), et utilise les résultats qui y étaient établis pour préciser les conditions dans lesquelles peut être satisfaite la conservation de l'énergie en Mécanique quantique. Une telle tentative a déjà été faite par MM. Schwinger et Lippmann (2), mais elle nous a paru incorrecte à l'analyse. Nous croyons que la méthode donnée ici offre plus de rigueur.

Nous rappelons que le calcul des amplitudes de transition d'un système soumis à l'action d'une perturbation à durée limitée a été ramené ( $^{4}$ ) à celui des quantités ( $\Phi_b$ ,  $H_4$   $\Psi_a(E_b)$ ) avec la définition

$$\Psi_a(\mathbf{E}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[i(\mathbf{E} - \mathbf{H}_0)\frac{t}{\hbar}\right] \{\eta(t-t_1) - \eta(t-t_2)\} G\left(t, -\infty, \frac{-i}{\hbar}\right) \Phi_a dt.$$

On donnait aussi l'équation suivante, vérifiée par  $\Psi_a(E)$ ,

(A) 
$$(E - H_0 - H_1)\Psi_a(E) = i\hbar \Phi_a \exp i(E - E_a) \frac{t_1}{\hbar}$$

$$= i\hbar \exp \left[i(E - H_0) \frac{t_2}{\hbar}\right] G\left(\infty, -\infty, \frac{-i}{\hbar}\right) \Phi_a.$$

Posons  $H_{\iota} \Psi_a(E) = \Phi_b \mathfrak{F}_{ba}(E)$  et  $\Psi_a(E) = \Phi_b t_{ba}(E)$ . On tire de (A),

$$t_{ca}(\mathbf{E}) = i\hbar(\mathbf{E} - \mathbf{E}_c)^{-1}\mathbf{T}_{ca}\exp i(\mathbf{E} - \mathbf{E}_c)\frac{t_2}{\hbar} + (\mathbf{E} - \mathbf{E}_c)^{-1}\mathfrak{T}_{ca}(\mathbf{E})$$

et en faisant tendre E vers Ec, on trouve facilement

$$t_{ca}(\mathbf{E}_c) = t_2 T_{ca}.$$

Nous aurons besoin maintenant d'une limite supérieure du module de  $\Psi_a(E)$  et en remarquant que  $G[t, -\infty, (-i/\hbar)]$ ,  $\Phi_a$  est dans la représentation adoptée le vecteur d'état du système à l'instant t,

$$[\Psi_a(\mathbf{E}), \Psi_a(\mathbf{E})] \leq (t_2 - t_1)^2,$$

car dès que les hamiltoniens sont pris hermitiens, il y a conservation de la norme du vecteur d'état, qui reste donc l'unité; elle n'est donc pas modifiée

<sup>(1)</sup> Cf. GUY RIDEAU, Comptes rendus, 232, 1951, p. 1338.

<sup>(2)</sup> Phys. Rev., 79, 1950, p. 469.

par l'opération unitaire  $\exp i(E - H_0)t$  et par l'inégalité de Schwarz nous obtenons le résultat ci-dessus.

D'une telle inégalité on déduit que le module de  $\Psi_a(E)$  ne peut croître que suivant une puissance de  $t_2$  inférieure à l'unité et ceci conduit à donner à  $\Psi_a(E)$  le développement asymptotique suivant :

$$\Psi_a(E) \sim t_2 \Psi_a^{1}(E) + \Psi_a^{0}(E) + \frac{\Psi_a^{-1}(E)}{t_2} + \dots$$

et pour déterminer le premier coefficient nous avons l'équation

$$(E - H_0 - H_1) \Psi_a^1(E) = 0$$
,

car le dernier terme du second membre de (A)' qui seul dépend de  $t_2'$  est normé à l'unité et ne peut contenir de terme en  $t_2$  dans son développement asymptotique. Maintenant  $\Psi_a^{\dagger}(E)$  est soumis aux mêmes conditions aux limites que les  $\Phi_b$ ; donc si E n'est pas valeur propre de  $H_0 + H_1$  relativement à ces conditions  $\Psi_a^{\dagger}(E)$  est nul; or les  $E_b$  qui interviennent dans le calcul ne peuvent être valeurs propres de  $H_0 + H_1$  sans quoi  $H_1$  serait nul, les  $\Phi_b$  formant un système complet.

Comme nous avons  $\Psi_a(\mathbf{E}_b) = \Phi_c t_{ca}(\mathbf{E}_b)$  nous pouvons écrire les développements

$$t_{ca}(\mathbf{E}_b) = t_2 \mathbf{A}_c^1 + \mathbf{A}_c^0 + \frac{\mathbf{A}_c^{-1}}{t_2} + \dots, \qquad \mathbf{T}_{b'a} = \mathbf{T}_{b'a}^0 + \frac{\mathbf{A}_{b'a}^{-1}}{t_2} + \dots,$$

d'où résulte pour  $\Psi_a(E_b)$  la forme asymptotique

$$\Psi_a(\mathbf{E}_b) = t_2 \{ \Sigma \mathbf{A}_c^1 \Phi_c + \Sigma \mathbf{T}_{b'a}^0 \Phi_{b'} \}^{\frac{1}{2}} + \{ \Sigma \Phi_c \mathbf{A}_c^0 + \Sigma \mathbf{T}_{b'a}^{-1} \Phi_{b'} \} + \dots$$

Le coefficient de  $t_2$  doit être nul et les  $\Phi_b$  forment un système complet

$$A_c^1 = 0$$
 quel que soit  $c$ ,  $T_{b'a}^0 = 0$  quel que soit  $b'$ .

Donc, quand la perturbation s'étend indéfiniment dans le temps, quoique s'annulant au bout d'un temps infini, un système soumis à son action ne peut évoluer vers des états dont l'énergie dissère de l'énergie de l'état initial. Ce résultat est acquis sous les seules hypothèses suivantes:

les conditions aux limites sont telles que les opérateurs H<sub>0</sub> et H<sub>0</sub> + H<sub>4</sub> aient un spectre discontinu (par exemple, le système est dans une enceinte entièrement à distance finie);

les fonctions propres de Ho forment un système complet.

Reste à donner un procédé de calcul pour les amplitudes de probabilités entre états de même énergie. En faisant  $E=E_a$  dans (A), en multipliant par  $H_1$ , puis effectuant le produit scalaire par  $\Phi_{a'}$  (les indices primés se

rapportent aux états de même énergie) on obtient la relation

$$\begin{split} \mathbf{T}_{a'a} \bigg( \mathbf{1} + \frac{i t_2 (\mathbf{H}_1)_{a'a}}{\hbar} \bigg) &= \sum' - \frac{i (\mathbf{H}_1)_{a'a''} \mathbf{T}_{a''a} t_2}{\hbar} + \frac{i t_1 (\mathbf{H}_1)_{a'a}}{\hbar} \\ &- \sum \frac{i (\mathbf{E}_{a'} - \mathbf{E}_c) t_2}{\hbar} (\mathbf{H}_1)_{a'c} \mathbf{T}_{ca} - \frac{i}{\hbar} \sum \frac{(\mathbf{H}_1)_{a'c} \mathfrak{C}_{ca} \mathbf{E}_a')}{\mathbf{E}_{a'} - \mathbf{E}_c}. \end{split}$$

D'après ce qui a été vu, chaque terme de l'avant-dernière sommation tend vers zéro avec  $1/t_2$ , et chaque terme de la dernière sommation reste fini; car selon une formule donnée en début de Note  $(E_a - E_c)^{-1} \mathcal{E}_{ca}(E_{\alpha'})$  tend ver  $t_{ca}(E_a)$  quand  $t_2$  augmente indéfiniment. En divisant par la quantité  $(1+(it_2H_1)_{a'a'}/\hbar)$ . Les deux dernières sommes disparaissent et l'on voit que dans le cas d'une dégénérescence finie de l'état d'énergie  $E_a$ , il faut faire tendre  $t_1$  vers —  $\infty$  pour pouvoir obtenir des amplitudes de probabilité non nulles. Dans ces conditions on a le système linéaire

$$\sum (\mathbf{H_1})_{a'a''} \mathbf{T}_{a''a} = l(\mathbf{H_1})_{a'a},$$

la quantité l du second membre étant pour le moment indéterminée. Mais la résolution du système que nous venons d'écrire fait apparaître cette quantité en facteur dans les expressions obtenues pour les  $T_{a'a}$ ; si bien que l'on achèvera la détermination des amplitudes de probabilités en tenant compte de la condition de normalisation.

$$\sum |T_{a'a}|^2 = 1$$

THERMODYNAMIQUE. — Perte de masse par évaporation dans les liquides contenant des corps figurés. Note de M. André Léauté, présentée par M. Albert Caquot.

J'ai montré (1) que la présence de corps figurés au sein de certains liquides y crée une pseudo-ossature qui, au cours de l'évaporation, permet à la densité du liquide intergranulaire de devenir de plus en plus faible à mesure qu'on s'approche de la surface supérieure et que le temps s'écoule. Une intégrale prise sur le cercle de l'infini dans le plan complexe, exprime la densité, à une hauteur et à un moment quelconques.

La diminution que subit la masse totale d'un liquide contenant des corps figurés s'évalue en intégrant le flux d'évaporation à travers la surface supérieure, de l'instant initial où la densité du liquide intergranulaire a une valeur  $d_0$ , supposée la même en tous points, jusqu'à l'instant t où cette même

<sup>(1)</sup> A. Léaute, Comptes rendus, 232, 1951, p. 600; on lira p. 601, lignes 30 et 31,  $\beta/2$  au lieu de  $\beta$ .

densité s'est abaissée sur la surface supérieure à une valeur  $d_0\eta$ . Conservant les notations antérieures et tenant compte de la condition qui interdit tout retour des molécules intergranulaires vers le liquide à travers sa surface libre, on trouve que la perte II de masse, rapportée à la masse initiale du liquide (corps figurés inclus), satisfait à l'égalité:

$$\frac{\mathbf{II}}{\mathbf{II}_{\infty}} = \frac{4}{a} \int_{0}^{\theta} \eta \, d\theta,$$

 $\Pi_{\infty}$  étant la valeur vers laquelle tend  $\Pi$  à l'infini du temps et a le rapport  $l/z_0$  de la demi-hauteur d'une strate à la hauteur totale de la nappe. Si l'on introduit dans cette égalité la somme des résidus de l'intégrale par laquelle on a réussi à représenter la quantité  $\eta$ , le rapport  $\Pi/\Pi_{\infty}$  se présente comme un binome, dont le premier terme est une fonction de  $\theta$  seul, tandis que le second est constamment inférieur à a.

Dans le cas des goudrons, ce second terme, en raison de sa petitesse, intervient peu dans les applications. Par suite, on aboutit à la conclusion que, pour les goudrons et liquides similaires, la croissance relative de la perte de masse par évaporation ne dépend que de la variable  $\theta$ , qui, on le rappelle, est le produit du temps par le coefficient  $\beta l/4z_0^2$ . Le « vieillissement », que détermine la perte de masse, est donc, pour une épaisseur donnée de la nappe, régie par le produit  $\beta l$ . Si le premier des deux facteurs de ce produit traduit essentiellement l'influence de la température, le second fait intervenir l'agencement géométrique des corps figurés. Ainsi, une première conséquence de la théorie proposée est de préciser dans quelle mesure le rapprochement des corps figurés ralentit le vieillissement et, par voie de conséquence, pour quoi l'examen microscopique des goudrons fournit un critère de leur durée de service.

Le calcul peut être poursuivi, avec une approximation suffisante pour les applications, en substituant une intégrale définie au développement en série que le théorème des résidus fournit pour le rapport  $\Pi/\Pi_{\infty}$ . La petitesse de a est cause que les termes successifs du développement peuvent être regardés comme les ordonnées de points se disposant sur la courbe

$$y = \frac{e^{-x^2}}{x^2},$$

avec des abscisses très sensiblement en progression-arithmétique; comme ces points se rapprochent d'autant plus que les valeurs de  $\theta$  sont plus faibles, ce mode d'approximation convient au début de l'évaporation, qui est la partie la plus instructive du phénomène. On aboutit ainsi à représenter la perte relative de masse par la formule parabolique

$$\frac{\Pi}{\Pi_{-}} = 2,256\sqrt{\theta},$$

qui reste valable tant que la perte II ne dépasse pas la moitié de sa valeur asymptotique et qu'au delà il vaut mieux compléter par un terme complémentaire pouvant atteindre quelques centièmes.

Cette formule approchée conduit à classer les liquides, selon leur vitesse d'évaporation, en deux catégories. Dans la première, les liquides qui ne contiennent pas de corps figurés se caractérisent par une vitesse constante d'évaporation, qui, lorsqu'ils sont épandus en nappe, provoque rapidement leur disparition totale; dans la seconde classe, les liquides qui, comme les goudrons, comportent des corps figurés, subissent une perte de masse dont la loi pseudo-parabolique de croissance révèle un freinage progressif de l'évaporation. Ce ralentissement est la qualité maîtresse qui est mise à profit dans l'application des goudrons aux revêtements de routes, et le calcul qui vient d'être indiqué en permet l'évaluation quantitative.

ÉLECTRONIQUE. — I. La charge d'espace dans un magnétron en régime statique de coupure; magnétron plan ou quasi plan. Note de MM. Georges-Albert Boutry et Jean-Loup Delcroix, présentée par M. Louis de Broglie.

Comparaison des deux régimes statiques de coupure; la charge d'espace totale est la même pour les deux régimes; le niveau d'énergie le plus bas de l'atmosphère électronique correspond au régime de Brillouin. La surface de coupure a toujours la même position dans les deux régimes.

Une Note antérieure a signalé pour le magnétron plan un régime statique de charge d'espace distinct de celui de Brillouin et que nous avons appelé « bidromique » (¹). Ce résultat valable pour le magnétron cylindrique avait été annoncé d'autre part par Vogé (²). Il paraît être une conséquence de la forme des équations différentielles du problème et s'étendrait donc à toutes les atmosphères électroniques où siègent des champs électroniques et magnétiques orthogonaux.

Pour tout magnétron débitant en régime statique, le calcul, abstraction faite des vitesses initiales, autorise un seul régime de charge d'espace. Pour tout potentiel inférieur au potentiel de coupure, le même calcul prévoit deux régimes distincts de charge d'espace; nous désirons d'abord attirer l'attention sur le fait que rien dans la théorie ne permet de prévoir lequel de ces deux régimes s'installera dans des conditions expérimentales données.

Voici maintenant la description comparée de ces deux régimes dans un cas limite : les électrodes sont planes ou assez près de l'être pour que,

<sup>(1)</sup> G.-A. BOUTRY et J.-L. DELCROIX, Comptes rendus, 230, 1950, p. 1046.

<sup>(2)</sup> L'Onde électrique, 1946, p. 345-354.

appelant a le rayon de courbure de la cathode, b celui du cylindre de coupure (cylindre limitant le nuage électronique) on puisse poser

$$b = a(\mathbf{1} + \varepsilon)$$
  $(\varepsilon \ll \mathbf{1}).$ 

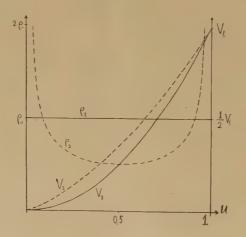
Dans ces conditions, on nommera u la coordonnée d'espace liée au rayon vecteur par la relation

$$r = a(1 + \varepsilon u)$$
 (0 < u < 1).

- 1° Trajectoires électroniques. Régime de Brillouin: trajectoires parallèles aux sections droites des électrodes par les plans perpendiculaires aux lignes de force magnétiques; le débit et la capture d'électrons par la cathode sont tous deux nuls. Régime bidromique: trajectoires en arceau touchant la cathode en deux points; le débit et la capture d'électrons par la cathode sont finis et égaux.
- 2° Densités de charge d'espace. Régime de Brillouin : la densité partout constante dans le nuage vaut

$$\rho_0 = \frac{e \, \mathrm{H}^2}{m c^2} \quad (3).$$

Régime bidromique :  $\rho$  est infini sur la cathode et sur la surface de coupure, inférieur à  $\rho_0$  dans une très grande partie du domaine intermédiaire (minimum  $\rho_0/2$ ).



- 3° Distributions de potentiel dans l'atmosphère électronique. Régime de Brillouin : la variation est parabolique :  $V = V_b u^2$ . Régime bidromique : la loi calculée est très différente; la figure ci-dessus précise. Les deux distributions admettent le même champ électrique sur la surface de coupure.
- 4° Quantité totale d'électricité contenue dans l'atmosphère électronique. Il résulte de la proposition précédente que cette quantité est la même pour les deux

<sup>(3)</sup> Unités de Heaviside-Lorentz.

régimes. Par centimètre de hauteur d'électrodes cette charge est :

$$Q = 2\pi a^2 \varepsilon \rho_0$$
.

5° Énergie cinétique totale de l'atmosphère électronique. — Elle est très différente pour les deux régimes; l'intégration donne par centimètre de hauteur d'électrode:

$$egin{aligned} \mathbf{W_t} &= rac{2\,\pi\,a^2\,\epsilon
ho_0\,\mathbf{V}_b}{3} & ext{pour le régime de Brillouin;} \ \mathbf{W_2} &= \mathbf{W_t}\left(\mathbf{I} + rac{3}{\pi^2}
ight) & ext{pour le régime bidromique.} \end{aligned}$$

Les densités moyennes d'énergie correspondantes sont

$$W_1' = \frac{1}{3} \rho_0 V_\hbar \quad \text{ et } \quad W_2' = W_1' \bigg( \mathbf{1} + \frac{3}{\pi^2} \bigg) \cdot$$

Nous attirons l'attention sur cette proposition qui peut seule permettre de considérer comme plus stable le régime de Brillouin, dans le cas limite examiné ici. On remarque aussi que la transition d'un régime à l'autre si elle se produit entraîne une libération ou une absorption d'énergie à laquelle ne correspond aucun débit d'électricité.

6° Position de la surface de coupure. — Le calcul montre que la position de la surface de coupure est la même pour les deux régimes, pour tout potentiel supprimant le débit.

OPTIQUE ÉLECTROMAGNÉTIQUE. — Deux théorèmes relatifs à la propagation des ondes dans les milieux stratifiés. Note de M. Florin Abelès, présentée par M. Jean Cabannes.

Theoreme 1. — Envisageons deux milieux homogènes transparents s'étendant depuis  $z = -\infty$  jusqu'à z = 0 et depuis z = d jusqu'à  $z = +\infty$ , dont les pouvoirs inducteurs spécifiques et les perméabilités magnétiques sont  $\varepsilon_0$ ,  $\mu_0$  et  $\varepsilon_1$ ,  $\mu_1(\varepsilon_0 < \varepsilon_1, \ \mu_0 < \mu_1)$ , et supposons qu'ils soient séparés par un milieu transparent stratifié quelconque, dont les paramètres sont tels que pour  $0 \le z \le d$  on ait  $\varepsilon_0 \le \varepsilon(z) \le \varepsilon_1$ ,  $\mu_0 \le \mu(z) \le \mu_1$ . Si l'on désigne par R le pouvoir réflecteur lorsque d > 0 et par  $R_0$  celui correspondant à d = 0 (milieux homogènes au contact), on a toujours  $R \le R_0$ , quels que soient l'incidence, la longueur d'onde ou la polarisation de l'onde incidente.

On démontre ce théorème en intégrant les équations des champs pour le milieu stratifié par une série entière de puissances de  $k = 2\pi/\lambda$ , procédé que nous avons indiqué dans un précédent travail (4). En effet, nous avons

$$R = \frac{1 - A}{1 + A} \quad \text{avec} \quad \dot{A} = \frac{2 k \, \mu \, Y_0 \, Y_1}{Y_0^2 \, \Phi^{12} + k^2 \, \mu^2 \, Y_1^2 \, F^2 + F^{12} + k^2 \, \mu^2 \, Y_0^2 \, Y_1^2 \, \Phi^2},$$

<sup>(1)</sup> Ann. Phys., 5, 1950, p. 596.

les notations étant les mêmes que dans ce travail. Or, on montre facilement que F,  $\Phi$ , F',  $\Phi'$  ont, pour le milieu inhomogène qui s'étend de z=0 à z=d, des valeurs inférieures à celles qu'ils auraient si le milieu était homogène et de paramètres  $\varepsilon_1$ ,  $\mu_1$ . Il s'ensuit que  $A \geq A_0$ ,  $A_0$  étant la valeur de A relative à ce milieu homogène, et, par conséquent,  $R \leq R_0$ .

Theoreme 2. — Envisageons la même succession de milieux que dans le théorème précédent. Soient  $\varphi_0$  et  $\varphi_1$  les angles d'incidence dans les milieux extrêmes, qui sont tels que l'on ait  $\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \sin \varphi_0 = \sqrt{\varepsilon_1 \mu_1} \sin \varphi_1$ . Désignons par  $\delta_r$  et  $\delta_t$  les déphasages que subit par réflexion et par transmission une onde venant du milieu  $\varepsilon_0$ ,  $\mu_0$  (les déphasages étant évalués dans le plan z=0) et par  $\delta_r'$  et  $\delta_t'$  les mêmes quantités relatives à une onde venant du milieu  $\varepsilon_1$ ,  $\mu_1$  (les déphasages étant évalués dans le plan z=d). On a les relations suivantes :

$$\delta_r + \delta'_r - 2\delta_t = \pi + \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_1 \mu_1} d\cos\varphi_1, \quad \delta_t + \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_1 \mu_1} d\cos\varphi_1 = \delta'_t + \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} d\cos\varphi_0,$$

valables quelles que soient l'incidence, la longueur d'onde ou la polarisation de l'onde incidente.

On démontre ce théorème en utilisant les formules donnant les déphasages qui sont indiquées au paragraphe 11 du travail cité plus haut, compte tenu aussi du lemme indiqué au paragraphe 13 du même travail.

L'intérêt pratique de ce théorème provient du fait qu'il permet la détermination de l'épaisseur d d'un milieu stratifié, sans qu'il soit nécessaire de connaître la loi de variation des paramètres en fonction de z. Rappelons que les seules hypothèses que nous avons faites sont : a. le milieu est stratifié, c'est-à-dire que  $\varepsilon$  et  $\mu$  sont des fonctions de z uniquement; b. il est isotrope, c'est-à-dire que  $\varepsilon$  et  $\mu$  ne dépendent pas de la direction de propagation de l'onde; c. il est transparent, c'est-à-dire que  $\varepsilon$  et  $\mu$  sont des quantités réelles. Il est probable que la condition b est superflue.

Remarques. — 1° Ce théorème en généralise un autre que nous avons démontré récemment (²). Dans ce dernier, on supposait qu'il y avait un plan de symétrie z=d/2 et que, par conséquent,  $\varepsilon_0=\varepsilon_1$ ,  $\mu_0=\mu_1$  et  $\varepsilon(z)=\varepsilon(d-z)$ ,  $\mu(z)=\mu(d-z)$  pour o $\leq z\leq d$ , ce qui nous permettait de montrer que  $\delta_r-\delta_t=(\pi/2)+(2\pi/\lambda)\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}d\cos\varphi_0$ . Nous nous sommes affranchi maintenant de la restriction imposée par la condition de l'existence d'un plan de symétrie. On retrouve cette relation en faisant  $\delta_r=\delta_r'$ .

2° On sait qu'un milieu stratifié quelconque peut être caractérisé par une matrice carrée à quatre éléments dont le déterminant est égal à l'unité; autrement dit, ce milieu est carractérisé par la donnée de trois quantités indépendantes. Étant donné que les facteurs de réflexion R, R' et de trans-

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 230, 1950 p. 632

mission T, T' sont tels que R = R' = I - T = I - T', leur mesure ne pourra fournir que l'une de ces quantités. On peut mesurer d'autre part  $\delta_r$ ,  $\delta_r$ ,  $\delta_t$  et  $\delta_r'$ , mais le théorème 2 montre que leur mesure ne fournira que deux autres quantités indépendantes. Autrement dit, toutes les mesures que l'on peut faire suffisent tout juste à caractériser le milieu stratifié, si l'on connaît les paramètres des milieux dans lesquels il est plongé. Il s'ensuit que l'on ne peut pas espérer obtenir par des mesures d'intensités (énergies) et de déphasages l'indice de réfraction ou un paramètre quelconque d'un des milieux homogènes qui limitent le milieu stratifié. En particulier, on ne peut pas déterminer l'indice de réfraction d'un verre recouvert d'une pellicule ayant les caractères d'un milieu stratifié.

PHYSIQUE NÚCLÉAIRE. — Sur une anomalie de la diffusion des rayons β(II).

Note (\*) de M<sup>ile</sup> Tosiko Yuasa et M. Pierre Radvanyi, présentée par M. Frédéric Joliot.

Pour vérifier les résultats trouvés par l'un des auteurs (¹): diminution de la diffusion à grands angles des rayons  $\beta$ -de ³²P lorsqu'on interpose de la matière entre la source et le diffuseur d'aluminium très mince, nous avons répété ces expériences avec une feuille d'or de 1 mg/cm². Avec une telle épaisseur d'or on ne doit s'attendre pour la majeure partie des rayons  $\beta$  de ³²P qu'à un choc simple. Sans qu'il y ait augmentation du nombre de noyaux rencontrés, l'angle de diffusion est en effet plus grand en moyenne dans l'or que dans l'aluminium, ce qui donne une plus grande précision dans les résultats, car l'erreur relative de mesure de chaque angle est alors plus petite.

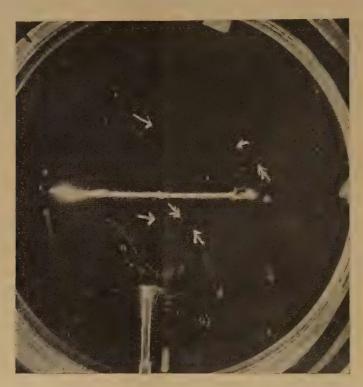
Dans la première série d'expériences, la chambre de Wilson était remplie d'air, la source de  $^{32}$ P était placée sur un support de mica  $(0.5 \text{ mg/cm}^2)$  à l'intérieur de la chambre à une distance de 3.8 cm de la feuille d'or tendue verticalement. Dans la deuxième série d'expériences les conditions étaient les mêmes, mais on avait déposé la source de  $^{32}$ P derrière une lamelle de polystyrène de  $8.5 \text{ mg/cm}^2$ , de sorte que tous les rayons  $\beta$  de  $^{32}$ P émis vers l'écran d'or passaient à travers le polystyrène. La zone éclairée de la chambre avait une hauteur de 2 cm. On n'a pris que les trajectoires visibles sur au moins 4 cm après la traversée de l'écran d'or et on n'a pas compté les rayons mous subissant dans l'air un grand nombre de chocs multiples, c'est-à-dire d'énergie inférieure à environ 80 keV. La lamelle de polystyrène ne déplace que relativement peu vers les basses énergies le spectre  $\beta^-$  de  $^{32}$ P. ( $E_{\beta}$  maximum passe de 1.72 à 1.52 MeV).

<sup>(\*)</sup> Séance du 2 avril 1951.

<sup>(1)</sup> T. Yuasa, Comptes rendus, 232, 1951, p. 1348.

Nous donnons une photo à titre d'exemple.

On a mesuré la distribution des angles par intervalles de 5° en projection sur un plan horizontal. On a fait la moyenne des valeurs des angles trouvées sur chaque paire de clichés stéréoscopiques.



Une photo de la série avec polystyrène : les trajectoires retenues pour la statistique sont marquées d'une flèche.

Les résultats, moyennes des statistiques faites par chacun de nous, sont indiqués dans le Tableau I. On donne les pourcentages des rayons dont l'angle de diffusion en projection,  $\theta_p$ , est plus grand respectivement que 5°, 10° et 15°.

			TABLEAU	ர - <b>I.</b>		
		Masse traversée avant d'arriver à l'écran d'or	Nombre de traj		$\frac{n_{\rm \theta_P}}{ m N}  imes 100$	
Série.	Source	(air compris) (mg: cm <sup>2</sup> ).		$ heta_{ m P} > 5^{\circ}$ .	$\theta_{\rm P} > 10^{\circ}$ .	θ <sub>P</sub> > 15°.
1.,	sur mica de 0,5 mg: cm <sup>2</sup> .	} 4,32	126		$24,3 \pm 5,7$	
2	derrière polystyrène de 8,5 mg: cm².	12,85	112	33,o±6,o	15,2 ± 4,4	4,0±2,5

Les résultats sont bien dans le même sens que ceux obtenus avec le diffuseur d'Al.

On voit qu'avec la feuille de polystyrène, il y a moins de rayons diffusés avec de grands angles; ce qui est contraire au comportement généralement admis pour les électrons et rayons  $\beta$ . L'introduction de la feuille de polystyrène en réduisant quelque peu l'énergie des rayons devrait au contraire augmenter le nombre de diffusions à grands angles.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur une méthode de caractérisation et d'analyse rapide des différentes pyridines légères. Note de MM. ROGER VIGNES et PIERRE CHERVET, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les différentes pyridines légères dont les points d'ébullition se situent entre 113 et 145° s'accompagnent généralement les unes les autres, et il est, en général, des plus difficiles de caractériser dans un mélange de celles-ci, l'une ou l'autre de ces diverses bases (pyridine,  $\alpha$ -picoline,  $\beta$ -picoline,  $\gamma$ -picoline et 2.6-lutidine).

C'est en recherchant les meilleurs moyens de séparation de ces différents produits que l'un de nous a constaté que, dans des conditions bien précises, les sels de cuivre et, en particulier, le chlorure cuivrique, donnaient avec chacune des différentes pyridines des colorations différentes caractéristiques de chacune d'elles.

L'expérience nous a montré que les meilleurs résultats étaient obtenus en utilisant comme réactif une solution glycérique de chlorure cuivrique formée de :

Chlorure cuivrique	5
Glycérine	25
Eau	20

Pour procéder à la caractérisation d'une pyridine donnée, il suffit d'en déposer une goutte sur un morceau de papier filtre et d'immerger ensuite celui-ci dans le réactif glycéro-cuivrique.

La teinte caractéristique de la pyridine examinée se développe rapidement sur le papier filtre immergé au sein du liquide, et, d'une façon générale, doit être observée très rapidement. Dans ces conditions :

- la pyridine se caractérise par une coloration bleu clair;
- l'α-picoline se caractérise par une coloration verte;
- la β-picoline se caractérise par une coloration brun orange;
- la γ-picoline se caractérise par une coloration bleu de prusse;
- la 2.6-lutidine se caractérise par une coloration mauve.

Mais cette technique de caractérisation rapide d'une pyridine donnée, si intéressante soit-elle, est en général insuffisante pour permettre l'étude et la caractérisation des mélanges de ces bases. Car si, dans quelques cas, il fut possible d'observer une séparation plus ou moins nette des zones colorées, grâce à une sorte de chromatographie sur papier, ce ne fut qu'à titre exceptionnel.

Aussi avons-nous étudié et mis au point une méthode de caractérisation exclusivement chromatographique. Cette méthode nous a donné les meilleurs résultats à la condition d'être au préalable précédée par le fractionnement des diverses pyridines en deux groupes distincts. Aussi le mélange des cinq pyridines est-il préalablement soumis à une distillation fractionnée le séparant en :

1° Une fraction 110-135° constituée presque exclusivement par le mélange pyridine-α-picoline.

2º Une fraction 135-145º constituée par le mélange de 3-picoline, γ-picoline et 2.6-lutidine.

Chacune de ces fractions est alors étudiée séparément selon la technique chromatographique dont nous donnons ci-dessous le mode opératoire.

Dans un petit tube de verre de 3 mm de diamètre environ et qui va fonctionner comme une sorte de microcolonne chromatographique, on introduit la masse chromatographique qui a été préparée à l'avance de la façon suivante :

On dissout dans un mortier 2 parties de chlorure cuivrique dans 2 parties d'eau. On ajoute 6 parties de glycérine puis, peu à peu, en malaxant, 25 parties d'alumine activée. On malaxe fortement et l'on améliore ensuite l'état pulvérulent en séchant la masse vers 50°.

La petite colonne étant alors remplie de cette masse, on dépose à la partie supérieure une goutte du mélange des diverses pyridines préalablement fractionnées, comme nous l'avons indiqué. Puis on réalise le développement chromatographique à l'aide d'un bon solvant tel que l'éther ordinaire.

On voit alors se former dans la colonne soit une, soit deux zones colorées bien distinctes, dans le cas de l'examen d'une traction 110-135°; soit une, deux ou trois zones colorées dans le cas de l'examen d'une fraction 135-145°.

Dans le premier cas, on pourra observer de haut en bas :

1° une zone bleu clair caractérisant la pyridine;

2° une zone verte caractérisant l'α-picoline.

Dans le second cas, on peut observer de haut en bas :

1° une zone bleu intense caractérisant la γ-picoline;

2° une zone brun orangé caractérisant la β-picoline;

3° une zone mauve caractérisant la 2.6-lutidine.

La méthode est suffisamment sensible pour permettre de déceler dans

de tels mélanges la présence d'une base alors qu'elle ne se trouve qu'en très faible proportion dans le mélange (1 à 2 % par exemple).

Ajoutons également que les longueurs relatives des différentes zones colorées sont sensiblement proportionnelles à la quantité de chacune des bases contenues dans le mélange; de sorte que cette méthode de détermination qualitative peut également donner des indications quantitatives, assez grossières sans doute, mais néanmoins très intéressantes, sur la composition des mélanges de bases pyridiques ainsi étudiés.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur l'isolement de bases ammoniac-nickel. Note de M. Robert Paris, présentée par M. Louis Hackspill.

Isolement de nouvelles bases complexes de la forme Ni(NH<sub>3</sub>), (OH)<sub>2</sub> et Ni(NH<sub>2</sub>), (OH)<sub>2</sub> à partir de solutions hydroalcooliques ammoniacales d'hydroxyde de nickel refroidies.

Poursuivant l'étude des solutions ammoniacales d'hydroxyde de nickel, je suis parvenu à en extraire certains produits solides nouveaux. Des solutions ammoniacales 10 N ammoniacales saturées en hydroxyde de nickel et diluées à 50 % d'alcool laissent apparaître par vieillissement en vase clos quelques petits cristaux en aiguilles mauves; ceux-ci, instables hors de leur solution-mère, évoluent par perte d'ammoniac en un produit bleu cobalt, qui, lui-même instable, se dissocie en hydroxyde de nickel et ammoniac avec vraisemblablement un stade intermédiaire vert sombre.

L'identification précise de ces complexes est rendue difficile du fait de leur instabilité et des quantités minimes obtenues (quelques décigrammes); néanmoins, en combinant la méthode d'analyse des restes et l'analyse directe sur le produit isolé dans une ampoule filtrante munie de robinets et séché par un courant d'ammoniac, je suis parvenu à établir que :

1º la formule représentative des aiguilles mauves était Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>0</sub>(OH)<sub>2</sub>, 8 aq:

2° le produit bleu, résultat de la dissociation du précédent, était une tétramine.

Par la suite, j'ai mis au point un mode de préparation pratique de l'hexamine. J'ai tout d'abord constaté qu'un produit mauve blanchâtre gélatineux se formait par condensation d'ammoniac liquide au sein d'une solution hydroalcoolique ammoniacale d'hydroxyde de nickel froide; il s'agit là d'une forme anhydre et sans doute amorphe de l'hexamine; le même corps s'obtient en quantités très faibles par barbottage prolongé et sous une pression de 1 m de mercure d'ammoniac dans une solution simplement hydroammoniacale d'hydroxyde de nickel. Mais le meilleur résultat pratique s'obtient en refroidissant vers — 20° C une solution hydroalcoolique saturée,

au préalable, à la température ordinaire en ammoniac et en nickelhydroxyde; le corps mauve qui apparaît alors en suspension est isolé dans une ampoule filtrante et séché sous ammoniac; il présente la même formule de constitution que les cristaux en aiguilles mauves précédemment cités.

Des mesures de tensions de dissociation à basses températures sur des quantités convenables de produit ainsi préparé me permettront de compléter ces premiers résultats.

MÉTALLOGRAPHIE. — Sur un perfectionnement à la micrographie de la fragilité de revenu des aciers faiblement alliés. Note de M. Pierre-A. Jacquet, présentée par M. Pierre Chevenard.

Pour la micrographie des aciers plus ou moins sensibles à la fragilité de revenu, l'arrachement d'une pellicule d'acétate de cellulose formée par évaporation de la solution à 5 % dans l'acétone élimine les produits fixés sur la surface polie lors de l'attaque, et qui gênent l'observation des fins détails. Quelques exemples sont donnés des aspects nouveaux ainsi obtenus. La méthode doit permettre d'essayer de relier la structure à la température de transition, seul critère actuel de la fragilité de revenu.

Moyennant certaines précautions, la méthode micrographique permet de différencier les états tenace et fragile d'un même acier (¹). Cependant de très fins détails structuraux sur les joints et à l'intérieur des grains ne peuvent être observés avec le microscope ordinaire, principalement en raison d'une perte notable du pouvoir réflecteur de la surface lors de l'attaque après polissage électrolytique.

A l'occasion de l'étude de divers aciers au microscope électronique, effectuée en collaboration avec M<sup>nc</sup> Mathieu-Sicaud, et dont les résultats seront publiés plus tard, nous avons remarqué un curieux phénomène susceptible d'accroître beaucoup la sensibilité de la micrographie pour la détection de la fragilité. Il nous a conduit à élaborer la technique suivante.

Le spécimen poli électrolytiquement et attaqué au réactif acide picriqueéther est recouvert d'une goutte d'acétate de cellulose (film ininflammable ou acétate de cellulose Rhône-Poulenc R 6-viscosité B) à 5 % dans l'acétone (²). Après séchage de 15 minutes dans l'air sec à 35°, la pellicule plastique est soulevée sur l'un de ses bords, puis arrachée par traction. La surface réapparaît alors très brillante.

L'expérience prouve que, ce « nettoyage » laisse seulement subsister des micro-reliefs et colorations dont les détails ne se trouvent plus masqués par les produits d'attaque. Il est possible de faire alterner plusieurs

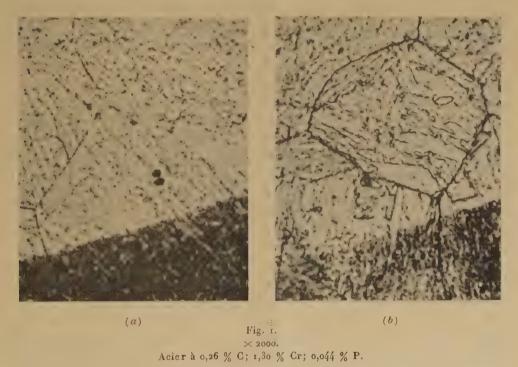
<sup>(1)</sup> P. A. JACQUET, Comptes rendus, 229, 1949, p. 713; 230, 1950, p. 650 et 1284.

<sup>(2)</sup> La nitrocellulose, en solution dans l'acétate d'amyle ou le mélange alcool-éther, ne convient pas.

attaques et nettoyages, et, d'autre part, l'examen des pellicules, par réflexion ou transmission, conduit à d'intéressantes observations.

On doit souligner que, pour un acier perlitique ordinaire, attaqué avec le même réactif, l'enlèvement de la pellicule plastique ne produit aucune modification de l'aspect micrographique. L'adhérence relativement faible des produits de l'attaque des aciers faiblement alliés est donc en relation avec la nature et les caractéristiques des constituants particuliers à ces aciers (carbures). La méthode pourrait par conséquent être appliquée à des problèmes autres que la micrographie.

Nous avons étudié, à l'aide de la nouvelle technique, les transformations structurales qui se manifestent lors des traitements conférant à quatre types d'aciers la ténacité ou la fragilité à l'ambiante.



(a) trempé à l'huile à partir de l'état austénitique. Revenu 1 heure à 650° et trempé à l'eau. (Tenace à l'ambiante, température de transition —15°.)

(b) traité comme (a), puis revenu 24 heures à 525°. (Fragile à l'ambiante, température de transition + 120°.)

Polissage électrolytique, attaque 2 minutes dans la solution éthérée d'acide picrique.

Vers le bas: structure normalement observée; vers le haut: structure après arrachement de la pellicule.

La figure 1 montre, pour les deux états de l'acier au chrome examiné antérieurement (3), l'aspect micrographique de part et d'autre de la limite

<sup>(3)</sup> P.-A. JACQUET, H. BÜCKLE et Mme A.-R. Weill, Comptes rendus, 232, 1951, p. 411.

de l'empreinte. Sur la région « nettoyée » les différences globales sont assez marquées pour permettre la distinction des deux états au grossissement de 400 diamètres. Sous les forts grossissements, la fragilité est caractérisée :

- a. par un réseau intergranulaire continu et très souligné;
- b. par une sous-structure des grains, rappelant la polygonisation, et en relation probable avec la structure martensitique de trempe. A l'état tenace le même acier ne montre que des joints étroits et discontinus, et une sous-structure en général à peine décelable. L'indication d'un réseau intergranulaire laisse toutefois prévoir que, conformément à la valeur relativement haute de sa température de transition ('), l'état dit tenace est en réalité semi-fragile.

De nouvelles précisions ont été apportées en ce qui concerne les aciers Ni-Cr et Ni-Cr-Mo. Pour le premier, la détection de la réversibilité du processus de fragilisation devient extrêmement facile; d'autre part, le revenu dans la zone de sensibilisation, non seulement fait apparaître le réseau des joints, mais aussi rend plus nette la sous-structure intragranulaire. Pour l'acier Ni-Cr contenant 0,45 % Mo, la faible différence de résilience à l'ambiante entre deux spécimens, l'un trempé à 650°, l'autre refroidi lentement à partir de 525°, a pu être rattachée à des modifications structurales sensibles.

En conclusion, les métallographes disposent maintenant d'une méthode simple qui doit permettre de relier les divers degrés de fragilité, définis par la température de transition, à des détails structuraux jusqu'à présent insoupçonnés.

CHIMIE ORGANIQUE. — Influence d'un chlorure d'ammonium quaternaire sur des réactions entre composés à hydrogène mobile et dérivés chlorés. Note de M. Jules Jarrousse, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours d'une étude (¹) qui a conduit à préparer un assez grand nombre d'éthers oxydes et un dérivé du cyanure de benzyle, le comportement très particulier des N.diméthyl et N.diéthylchloréthylamines, ClCH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,(I), ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (II) et de la N.diéthylchloro 2-propylamine CH<sub>3</sub>.CHCl.CH<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (III), nous a surpris. Ces composés, dont certains sont connus depuis longtemps (²), possèdent la propriété de s'unir aux alcools primaires et secondaires pour former des éthers oxydes, par

<sup>(\*)</sup> G. Vidal, Rev. Métallurgie, 42, 1945, p. 149.

<sup>(1)</sup> Ce travail, effectué en collaboration avec M. G. Aliotti, sera publié ultérieurement.
(2) M. Knorr, Ber., 37, 1904, p. 3494.

simple agitation avec une solution concentrée de soude :

$$ClCH_2.CH_2.N(CH_3)_2 + ROH \xrightarrow{Na OH} ROCH_2.CH_2.N(CH_3)_2.$$

Les alcools secondaires utilisés ont été, le cyclohexanol, le menthol, le benzhydrol, l'hydrobenzoïne, le phénylbenzylcarbinol, le p-tolylphénylcarbinol. Dans tous les cas la réaction se produit au-dessous de 100° avec d'excellents rendements.

Cherchant à mettre en évidence l'influence de l'azote tertiaire dans ces condensations, j'ai étudié l'action de la triéthylamine et de la diisopropyléthylamine sur la formation de dérivés du cyanure de benzyle et d'éthers oxydes. La diisopropyléthylamine, choisie comme exemple de base tertiaire ne donnant pas de sels d'ammoniums quaternaires, s'est montrée sans effet sur les réactions étudiées. Au contraire, la présence de triéthylamine permet de condenser le chlorure de benzyle, à froid sur le cyanure de benzyle, à 55° sur le cyclohexanol, par simple agitation avec une solution aqueuse de soude à 50 %:

$$(IV) \qquad C_6\,H_5\,.CH_2\,.Cl + C_6\,H_5\,CH_2\,.CN \quad \xrightarrow{(C_2H_6)_3N + Na\,OH} \quad C_6\,H_5\,(C_6\,H_5\,CH_2)\,CH\,.CN,$$

(V) 
$$C_6H_5.CH_2.Cl + C_6H_{11}.OH \xrightarrow{(C_2H_6)_5N+NaOH} C_6H_5.CH_2.O.C_6H_{11}$$

Les rendements, après un fractionnement par distillation, sont de l'ordre de 50% de la théorie. Les produits obtenus sont, d'une part, le nitrile phénylbenzylacétique (IV), F54°, É<sub>3</sub> 165°, qui donne par hydrolyse alcaline l'acide phénylbenzylacétique, F85°, d'autre part, l'éther oxyde cyclohexylbenzylique (V), É265°-270°, qui fournit du cyclohexène, E83° par action de l'acide sulfurique hydraté (³). Des essais témoins ont montré que, dans les mêmes conditions, mais sans triéthylamine, il ne se forme pratiquement pas de produits de condensation.

La présence dans le même mélange de chlorure de benzyle et de triéthylamine conduit à la formation d'un peu de chlorure de benzyltriéthylammonium. J'ai donc étudié l'action de ce sel. Dans des conditions identiques à celles utilisées pour la triéthylamine, même en faible quantité (1/5 du cyanure de benzyle), il permet d'obtenir le nitrile phénylbenzylacétique (IV) et l'éther oxyde cyclohexylbenzylique (V). Il permet également de condenser à froid le chlorure d'éthyle avec le cyanure de benzyle, par la seule action d'une solution concentrée de soude. Il est important de noter que cette dernière condensation ne s'effectue bien, en présence du sel d'ammonium quaternaire, qu'avec le chlorure d'éthyle. Le rendement, beaucoup moins bon avec le bromure, est presque nul avec l'iodure d'éthyle. Le produit obtenu est le nitrile phényléthylacétique, É<sub>25</sub> 124°-126°, qui donne, par hydrolyse sulfurique, l'acide phényléthylacétique, F 41°,5 (cristallisé dans l'eau).

<sup>(3)</sup> SENDERENS et ABOULENC, Comptes rendus, 183, 1926, p. 831.

Les chlorethylamines qui sont à l'origine de ce travail se transforment lentement en sels de pipéraziniums (\*). Ces derniers, même à l'état de traces, peuvent jouer le rôle de catalyseurs pour une seconde réaction qui devient beaucoup plus rapide que leur formation même. J'ai vérifié que les N. diméthyl et N. diéthylchloréthylamine (I et II) fournissent, par chauffage à l'ébullition, des composés qui ont les caractères de sels d'ammoniums. J'ai également vérifié que ces composés, quoique très peu solubles, dans les milieux organiques, permettent la condensation rapide du chlorure de benzyle sur le cyanure de benzyle sous l'action de la soude, sinon à froid, du moins à 55°.

La présence d'un chlorure d'ammonium dans toutes les réactions décrites laisse penser à l'intervention de dérivés organiques d'un métal ammonium. De tels composés ont été isolés par Schlenck (5). Ils possèdent une réactivité exceptionnelle et ils ont toujours été obtenus à partir de chlorures d'ammoniums, caractères qui pourraient expliquer les faits observés au cours de cette étude.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur les modifications apportées aux spectres ultraviolets de l'aneurine et de la cocarboxylase par la présence d'acide pyruvique. Note (\*) de M. Henri Lenormant et M<sup>ne</sup> Christiane de Lozé, présentée par M. Pierre Jolibois.

Les spectres ultraviolets de l'aneurine et de la cocarboxylase ont été déjà très étudiés [Peters et Philpot (1), Wintersteiner et Ruehle (2), Heyroth et Loofbourow (3), Lohmann et Schuster (4)]. Les résultats quelque peu divergents qui ont été obtenus s'expliquent facilement par les conditions différentes dans lesquelles les auteurs ont opéré.

En fait, les courbes d'absorption des deux corps sont identiques mais varient notablement avec le pH. En opérant dans des solutions tampon, on peut préciser que les deux bandes, dont les maxima se situent respectivement vers 2350 et 2700 Å à pH 9, se rapprochent peu à peu pour atteindre 2400 et 2750 Å à pH 5. Vers pH 4 il y a une discontinuité assez brusque du déplacement. A pH 3 les deux bandes sont fusionnées avec deux sommets à 2525 et 2650 Å; les variations restent alors faibles jusqu'à pH 1. Dans HCl normal la fusion des deux maxima devient presque complète aux environs de 2600 Å.

<sup>(&#</sup>x27;) KNORR, Ber., 37, 1904, p. 3507.

<sup>(5)</sup> W. Schlenck et J. Holtz, Ber., 49, 1916, p. 603; 50, 1917, p. 274; 50, 1917, p. 276.

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 mars 1951.

<sup>(1)</sup> Proc. Roy. Soc., B 113, 1933, p. 48.

<sup>(2)</sup> J. Ann. Chem. Soc., 57, 1935, p. 517.

<sup>(3)</sup> Nature, 134, 1934, p. 461; 30, 1936, p. 651.

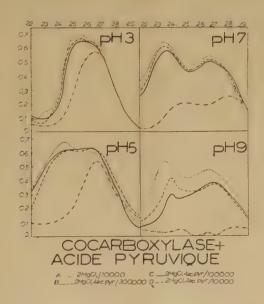
<sup>(\*)</sup> Natur Wiss., 25, 1937, p. 221.

D'après les travaux de Ruehle (†) la bande de plus courte longueur d'onde est due à la présence du noyau thiazol dans la molécule.

Les faits sur lesquels nous désirons attirer l'attention sont les curieuses modifications apportées à la courbe spectrale de la cocarboxylase et de l'aneurine par la présence d'acide pyruvique dans la solution.

Nous avons utilisé pour ces expériences l'appareil décrit par A. M. Monnier (°) qui permet d'obtenir directement la valeur du rapport I<sub>0</sub>/I. La cuve servant à déterminer I<sub>0</sub> contenait une solution d'acide pyruvique dans un tampon convenable (borate, phosphate, citrate) et la cuve servant à mesurer I contenait en plus de la carboxylase à la concentration de 50<sup>mz</sup> pour 3125, ou de l'aneurine à 40<sup>mz</sup> pour 3125. L'expérience a été réalisée également en présence de Cl<sub>2</sub>Mg, l'ion Mg paraissant intervenir dans l'activation de l'enzyme complet de décarboxylation.

Sur le tableau ci-joint on peut noter que la présence d'acide pyruvique modifie fortement la courbe d'absorption de la cocarboxylase. Cette modification, déjà sensible pour un rapport moléculaire acide pyruvique/cocarboxylase de 1 (courbe B), augmente pour un rapport de 3 (courbe C) et devient totale pour un rapport de 30 (courbe D).



Qualitativement la perturbation varie selon que l'on se trouve en milieu acide ou en milieu alcalin : en milieu acide (pH 5-3) seule est affectée la bande de plus courte longueur d'onde, caractéristique, nous l'avons vu, du groupement thiazol; en milieu alcalin ou neutre (pH 9-7) les deux bandes

<sup>(7)</sup> A. E. RUEHLE, J. of. Am. Chem. Soc., 57, 1935, p. 1887:

<sup>(5)</sup> J. Physiol. Pathol. Gén., 38, nº 1, 1941-1943.

diminuent, indiquant une action sur les deux portions de la molécule. La bande de courte longueur d'onde reste toutefois un peu plus sensible.

L'absence ou la présence de Cl<sub>2</sub>Mg ne modifie en rien le phénomène.

L'aneurine réagit exactement de la même manière que la cocarboxylase.

Il est intéressant de comparer ces faits aux données biochimiques concernant la décarboxylation de l'acide pyruvique par les carboxylases.

La carboxylase de levure n'agit qu'en milieu acide et conduit à l'acétaldéhyde. Il semble que dans ce cas l'interréaction du substrat pyruvique et du coenzyme ne mette en jeu que la portion thiazolique de ce dernier.

La carboxylase du muscle dont l'action est plus complexe, agit apparemment en milieu voisin de la neutralité. Dans ce cas l'inter-réaction substratcoenzyme aurait lieu non seulement avec la portion thiazolique mais encore avec la portion pyrimidique.

Ces constatations s'accordent difficilement avec les suggestions de Weill-Malherbe concernant le mécanisme de la décarboxylation enzymatique de l'acide pyruvique (6).

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — Structure cristalline de l'acide nitrique à trois molécules d'eau. Note de M. Victorio Luzzati, présentée par M. Charles Mauguin.

 $HNO_3.3H_2O$  fond à  $-18^{\circ},5C$  (1), (2). Nous avons préparé les cristaux par une technique expérimentale analogue à celle utilisée pour  $HNO_3$  et  $HNO_3.H_2O$  (3). Ils sont orthorhombiques, allongés en aiguilles dans la direction de l'axe cristallographique  $\stackrel{\rightarrow}{c}$ .

Nous avons exploré tout l'espace réciproque accessible au rayonnement  $K\alpha$  du cuivre, en enregistrant les diagrammes d'équateurs et de strates sur la chambre de Weissenberg (axes de rotation a et c).

 $HNO_3.3H_2O$  a pour groupe de symétrie  $P_{2,2,2}$ ,  $D_2^3$ . La maille élémentaire a = 9.50 Å, b = 14.66 Å, c = 3.38 Å contient 4 (HNO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O).

La structure a été obtenue par l'interprétation de la fonction de Patterson, calculée dans l'espace à trois dimensions. Les coordonnées définitives ont été mesurées sur les trois projections de la densité électronique, calculée au moyen de séries de Fourier. Sur la projection  $x \circ y$  on a effectué la correction de l'effet d'interruption de la série de Fourier.

<sup>(6)</sup> Nature, 145, 1940, p. 106-107.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 229, 1949, p. 1349.

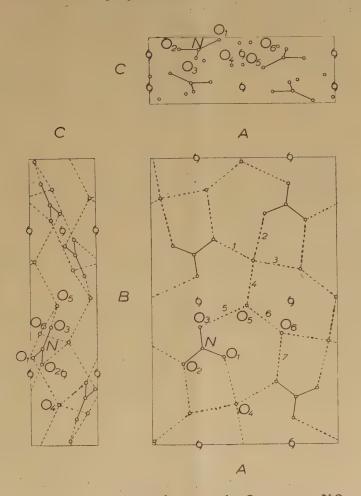
<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 230, 1950, p. 101.

<sup>(5)</sup> Comptes rendus, 228, 1949, p. 1419.

Les coordonnées atomiques sont portées sur le tableau suivant :

	N.	$O_1$ .	$O_2$ .	$O_3$	$O_s$	O <sub>5</sub>	Oe.
$x(\text{Å})\dots$	2,58	3,68	1,59	2,45	4,28	4,81	6,67
$y(\text{Å})\dots$	4,90	4,48	4,13	6,01	2,07	7,12	5,71
z(A)							

La figure donne les trois projections de la maille élémentaire, avec l'empla-



cement des atomes et des éléments de symétrie. Le groupe NO3 est plan; ses dimensions sont :

	Longueur	Angle opposé
	de la liaison (Å).	à la liaison.
NO <sub>1</sub>		1190
NO <sub>2</sub>		123
$NO_3$	. 1,21	118

Nous avons indiqué par un trait interrompu les liaisons hydrogène, caractérisées par des distances interatomiques plus courtes que celles correspondant

au contact de Van der Waals. On en reconnaît sept, cristallographiquement indépendantes, une pour chaque atome d'hydrogène. Elles sont numérotées dans la figure; leurs longueurs sont les suivantes:

Les atomes d'oxygène de l'eau (O<sub>4</sub>, O<sub>5</sub> et O<sub>6</sub> dans la figure) échangent des liaisons hydrogène entre eux et avec le groupe NO<sub>3</sub>. L'atome O<sub>4</sub> se trouve au centre d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène, avec lesquels il échange des liaisons hydrogène (disposition similaire à celle qui existe dans la glace): les atomes O<sub>5</sub> et O<sub>6</sub>, au contraire, sont situés au sommet de pyramides triangulaires qu'ils définissent avec les trois oxygènes auxquels les attachent des liaisons hydrogène.

GÉOLOGIE. — Découverte de Dinosauriens, associés à une faune de Reptiles et de Poissons, dans le Crétacé inférieur de l'Extrême Sud tunisien. Note de M. Albert F. de Lapparent, présentée par M. Paul Fallot.

Entre Médenine et Dehibat, se développe sur 150 km, dans l'Extrême Sud tunisien, la falaise du Dahar. Le talus, haut de 300 m en moyenne, est constitué par une série continentale, argilo-gréseuse, comprise entre le Jurassique supérieur et le Cénomanien marin. Ph. Thomas (1909), L. Pervinquière (1912), A. Robaux, G. Choubert, J. Flandrin et A. Drosdoff (1942), y avaient signalé des écailles de Poissons et des bois fossiles, dans des faciès qui rappellent beaucoup le « Continental intercalaire » du Sahara algérien.

Partant de ces indices et grâce aux facilités mises à notre disposition par M. G. Castany, directeur du Service géologique de Tunisie, nous avons effectué en janvier 1951 une prospection méthodique de points choisis dans la falaise du Dahar. Le résultat de ces recherches fut la récolte d'une faune de Vertébrés abondante et variée, dont l'étude est en cours. Dès maintenant, on y a reconnu d'intéressants restes de Dinosauriens, les premiers qui soient signalés sur le territoire tunisien. Ils se répartissent de la façon suivante.

Théropodes: 9 dents de Megalosaurus saharicus Dep. et 3 dents d'une autre espèce de Megalosaurus.

Sauropodes: la présence d'un herbivore, presque de la taille du *Diplodocus*, mais appartenant au genre *Titanosaurus*, est manifestée par 6 vertèbres caudales, des apophyses de vertèbres dorsales, des portions de côtes et d'os des membres, spécialement de fémur.

Ornithopodes: une belle dent d'Iguanodon, provenant d'un maxillaire supérieur du côté droit, et un fragment d'une autre dent. C'est la première fois qu'un Iguanodon est signalé en Afrique.

Les niveaux à Dinosaures sont des graviers et des conglomérats, aux éléments très roulés; cette remarque diminue les chances de trouver des cadavres entiers. De ce point de vue, les couches à Dinosauriens de l'Extrême Sud tunisien rappellent beaucoup celles du Touat et du Gourara (¹), avec cette nuance que les terres émergées où pouvaient vivre de tels animaux, sans doute le massif du Hoggar au sens large, étaient, ici, encore plus éloignées.

Avec les Dinosauriens se trouvent les restes d'autres Reptiles.

CROCODILIENS: un Crocodile géant, identique à celui trouvé par nous pour la première fois à Aoulef et récolté depuis dans le Sud Marocain par R. Lavocat; plus d'une centaine de dents, où l'on pourra distinguer au moins deux autres espèces; une dizaine de vertèbres; un coprolithe.

Chéloniens : nombreuses plaques d'une Tortue de très grande taille.

Ophidiens : fragment de colonne vertébrale de Serpent, comportant trois vertèbres jointives.

Les Poissons sont représentés par les formes suivantes des Elasmobranches: Hybodus, Strophodus (grosses dents en pavé), Lamna, vertèbre de Platyspondylus Foureaui Haug; des Ganoïdes: un Lepidotes de très grande taille, représenté par des centaines d'écailles et de dents en forme de bouton, est partout abondant; des Dipneustes: huit dents de Ceratodus africanus Haug. On devra comparer ces Poissons à ceux du Wealdien récoltés par les géologues italiens en Tripolitaine, dans la suite de la même falaise; ce sont les formes typiques du « Continental intercalaire » saharien. Le caractère continental des sédiments, manifesté par les faciès et par la présence de Ceratodus, n'est pas infirmé par celle d'Elasmobranches, car certaines formes sont connues dans les eaux douces: Hybodontes du Karroo, Sélaciens du Gange, Pristis de l'Ogôoué et du lac Onange (Gabon).

Outre leur importance paléontologique, nos découvertes ont encore une portée stratigraphique. Les Vertébrés décrits ci-dessus se rencontrent, en effet, dans les trois formations superposées dans la falaise du Dahar : les grès inférieurs, les marnes vertes du milieu, les grès grossiers ou conglomérats et les sables à dragées ou argiles de la partie supérieure dite « Albienne ». Pour ne citer qu'un exemple, dans la magnifique coupe offerte par le versant nord du Touil Dehibat (frontière tripolitaine), nous avons récolté des éléments de cette faune sur toute la hauteur de la série continentale crétacée.

En outre, si l'on se déplace du Sud au Nord, on voit la moitié supérieure des argiles et sables dits « albiens » passer latéralement à des marnes et calcaires marins à Exogyres et Astartes : de Douiret à Rhomerassen, ils prennent de plus en plus de développement et ont même été cartographiés en Cénomanien marin par M. Berkaloff encore plus au Nord sur la feuille Médenine au 200 000°. Or, au Nord de Rhomerassen, on y trouve encore de grandes écailles de

<sup>(1)</sup> A. F. DE LAPPARENT, Comptes rendus, 225, 1947, p. 754.

Lepidotes avec des bois fossiles. Nous pensons donc que la faune de Vertébrés de la falaise du Dahar monte jusque dans le Cénomanien inférieur.

Deux conclusions se dégagent de notre exploration géologique du Dahar.

D'une part, on voit s'étendre désormais à l'Extrême Sud tunisien, soit à 400 km au Nord de la falaise du Tinrhert, la faune de Vertébrés si homogène du « Continental intercalaire », connue de l'Egypte au Sud Marocain, en passant par le Djoua et le Touat.

D'autre part, ici mieux que partout ailleurs, on peut préciser l'âge de cette série et de cette faune, que l'on avait tendance à attribuer trop strictement, tantôt seulement à la base du Crétacé (Djoua, Touat), tantôt au contraire au seul Cénomanien (Egypte, Sud Marocain). En réalité, les deux points de vue ne s'opposent pas : on est en présence d'une faune homogène de Reptiles et de Poissons, qui accompagne un même faciès continental « wealdien », couvrant tout le Crétacé inférieur, jusqu'au Cénomanien inférieur compris.

HYDRO-GÉOLOGIE. — Relation entre la concentration en chlore des eaux souterraines et les échanges de bases avec les terrains qui les renferment.

Note (\*) de M. Henri Schoeller, transmise par M. Charles Jacob.

La notion d'échange de bases, entre des eaux souterraines à forte concentration et les roches qui les renferment, permet de se rendre compte de la salinité des eaux dans lesquelles les anciens sédiments se sont déposés.

Tout d'abord, on sait que les roches dites « permutantes » peuvent céder à l'eau des alcalins contre des alcalino-terreux, ou vice-versa. Rappelons aussi que l'échange de bases peut s'exprimer (¹) par les rapports ou indices suivants : r[Cl - (Na + K)]/Cl (²), (indice positif d'échange de bases) lorsque r Cl > r(Na + K), et  $r[Cl - (Na + K)]/[SO_4 + CO_3]$  (indice négatif) lorsque r Cl < r (Na + K). Dans le premier cas, c'est le rapport des ions Na + K de l'eau, échangés contre des ions Ca + Mg du terrain, aux ions Na + K = Cl primitivement existants dans l'eau. Dans le deuxième cas, c'est le rapport des ions Ca + Mg de l'eau, échangés contre des ions Na + K du terrain, aux ions  $Ca + Mg = SO_4 + CO_3$  primitivement existants. On a en effet admis qu'avant l'échange de bases, il y avait autant d'ions alcalins que d'ions de chlore.

Si maintenant l'on examine les eaux à forte concentration, en particulier les eaux d'un même gisement de pétrole, et si l'on classe ces eaux d'après leur teneur en chlore, on constate que l'indice d'échange de bases peut

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 mars 1951.

<sup>(1)</sup> H. Schoeller, Bull. Soc. Géol. Fr., (5), 4, 1934, p. 396.

<sup>(2)</sup> r signifie que les corps devant lesquels cette lettre est placée, sont exprimés en milliéquivalents. CO<sub>3</sub> représente le CO<sub>3</sub> combiné [CO<sub>3</sub> + (1/2) HCO<sub>3</sub>].

être négatif pour les faibles valeurs de Cl et positif pour les fortes valeurs. Souvent le passage est progressif. Mais on ne constatera jamais l'inverse, c'est-à-dire le passage d'un indice positif à un indice négatif pour des valeurs croissantes de Cl. L'indice d'échange de bases reste positif. De plus, fait très important : si jusqu'à une certaine concentration de Cl, l'échange de bases peut être soit positif, soit négatif, par contre, au-dessus de cette même concentration de CI, il est toujours positif. La limite du CI, au-dessus de laquelle l'échange de base est toujours positif, ne dépasse généralement pas 500 rCl. L'échange de bases positif peut ainsi monter jusqu'à des concentrations de 6 000 rCl. Sur 646 analyses d'eaux, à très forte concentration examinées, eaux provenant des gisements de pétrole des Apalaches, du West Texas, de l'Oklahoma, des Montagnes rocheuses, de Californie de Pologne, de Roumanie, de Russie, de France, du Maroc, ainsi que d'eaux souterraines, météoriques, concentrées, de France, de Belgique et d'Afrique du Nord, je n'ai relevé que les exceptions suivantes à échange de bases négatif au-dessus de la normale : 1° une eau du bassin permien du West Texas (avec rCl = 586); 2º une eau du gisement de Saint-Marcet, sonde -, (rCl = 1020): 3º deux eaux de Balachaig (Caucase), (rCl de 680 et 1010, au-dessus de 1010 r Cl. l'indice est positif); 4º six eaux du gisement de Pechelbronn (r Cl de -10 à 1340, au-dessus l'indice est positif). Il est probable qu'il doit y avoir d'autres exceptions, mais on voit que la proportion en est faible (10 eaux sur 646).

Que signifient ces faits? Tout d'abord, toutes les analyses que j'ai eues entre les mains, montrent que les limites de solubilité des sels n'interviennent pas ici. Mais il est tout à fait remarquable de constater que cette limite de 500 r Cl et par conséquent de r'Na + K', au-dessus de laquelle les échanges de bases négatifs cessent, est très voisine de la concentration en Na - K de l'eau de mer, en moyenne de 475 milliéquivalents, variant entre 448 et 505 r. Ce n'est pas là une simple coïncidence. En effet lors de leur précipitation et une fois précipitées, les vases marines ont dû se mettre en équilibre d'échange de bases avec l'eau de mer et les eaux d'imbibition dont la teneur en Cl et Na ne diffère pas beaucoup de celle de l'eau de mer.

Par conséquent lorsque des eaux souterraines à concentration en Na + K supérieure à celle de l'eau de mer — la concentration pouvant être due par exemple à une évaporation par départ de gaz entraînant de l'eau — pénètrent dans d'anciens sédiments marins qui avaient été en équilibre de bases avec l'eau de mer, un déséquilibre se produit. L'eau souterraine, chargée d'une plus grande quantité d'alcalins que l'eau de mer, ne peut que céder du Na — K contre du Ca — Mg du sédiment. Si l'indice d'échange de bases de l'eau était négatif, il deviendra positif. Au-dessus de 500 r Cl environ, l'indice tendra donc toujours à être positif.

Comment expliquer alors les quelques valeurs supérieures? Le Permien du bassin du West Texas contient du sel, de l'anhydrite, du gypse. Les couches pétrolifères de Pechelbronn sont lagunaires. L'eau de Saint-Marcet 7 peut venir du Trias. Somme toute les eaux, à échange de bases négatif au-dessus de la limite normale de Cl, correspondent à des gisements lagunaires. Dans les eaux sursalées de ces lagunes, les sédiments ont été en équilibre de bases avec des teneurs en Na très supérieures à celles de l'eau de mer, ce qui explique pourquoi dans ces quelques cas particuliers, l'échange positif ne s'est produit qu'à partir de valeurs de Cl supérieures à la normale.

Ainsi, alors que les eaux souterraines à concentration en chlore inférieure à 500 milliéquivalents, ont une teneur en Cl soit supérieure, soit inférieure à la teneur en Na + K, les eaux à concentration en chlore supérieure à 500 milliéquivalents ont toujours plus de Cl que de Na + K, toutes ces teneurs étant exprimées en milliéquivalents. C'est que ces eaux très concentrées ont été en contact avec d'anciens sédiments marins, déposés dans des eaux à salure normale. Quelques eaux souterraines à concentration de Cl supérieure à 500 milliéquivalents, ont une différence r Cl -r Na négative. Elles correspondent à des eaux en relation avec des roches déposées dans des eaux sursalées.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Les variations de composition de l'atmosphère des méats des poires au cours de la maturation; leurs rapports avec le métabolisme. Note de M. Roger Ulrich et M<sup>me</sup> Irmgard Tavernier, présentée par M. Raoul Combes.

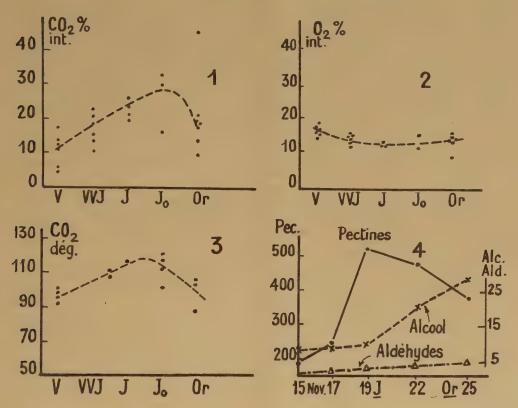
Le gaz carbonique des méats est d'origine respiratoire et fermentaire. Sa concentration passe par un maximum. Celui-ci s'observe à peu près en même temps que le maximum de l'émission de gaz carbonique par le fruit et que le maximum de teneur en pectines solubles. Ces faits s'expliquent notamment par les difficultés plus ou moins grandes qu'opposent les tissus à la diffusion des gaz.

L'application d'une technique de prélèvement décrite ici même (¹) nous a permis de faire de nombreuses observations sur l'atmosphère des méats des poires et des pommes. Nous avons suivi en particulier les variations de la composition de ce milieu au cours de la maturation des poires Williams à + 15°. Les fruits utilisés avaient été récoltés le 24 août, conservés à 0° en chambre froide jusqu'au 15 octobre puis mis à mûrir à cette date. Des prélèvements de 5 fruits ont été faits tous les 2 ou 3 jours, permettant d'obtenir chaque fois 5 teneurs en oxygène et en gaz carbonique. Le dégagement de gaz carbonique dans l'atmosphère ambiante a été mesuré sur des fruits comparables, à + 15°. Les résultats des dosages ont montré

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 228, 1949, p. 500.

que le test de maturité le plus commode pour les interpréter est la couleur du fruit. Les graphiques 1 à 3 ci-joints expriment l'ensemble de ces données numériques. Leur étude conduit aux conclusions suivantes :

1° Les variations individuelles de la composition de l'atmosphère interne sont importantes ainsi que l'a signalé Devaux depuis longtemps déjà (²).



1, gaz carbonique des méats; 2, oxygène des méats; 3, gaz carbonique dégagé par 100 g. de poires, par jour, en mg; 4, pectines (hydrosolubles à froid), alcool éthylique et aldéhydes en mg. dans 100 g. de fruits frais. Les prélèvements de gaz ont été faits à mi-distance entre l'épiderme externe et les loges des fruits. Couleurs: V, vert; VVJ, vert avec trace de jaune; J, jaune; Ja, jaune d'or; Or, orangé.

2º Les moyennes correspondant à chaque stade défini par la couleur du fruit révèlent cependant l'existence d'un maximum très net du gaz carbonique lacunaire pour les fruits jaune d'or (³). Il y correspond un minimum moins sensible pour l'oxygène. Ce maximum du gaz carbonique interne coïncide à peu près dans le temps avec le maximum de l'émission du même gaz dans l'atmosphère ambiante, ce qui donne à penser que la diffusion se fait assez facilement entre les tissus et l'extérieur.

<sup>(2)</sup> Ann. Sc. nat. Bot., (7), 14, 1891, p. 371.

<sup>(\*)</sup> L'un des points du graphique 1 correspond à un fruit sénescent exceptionnellement riche en gaz carbonique (fermentation particulièrement active).

Les différences d'amplitude des variations de l'oxygène et du gaz carbonique peuvent résulter pour une part des inégalités de solubilité et de vitesse de diffusion des deux gaz; l'émission absolue de gaz carbonique doit être également plus importante que l'absorption d'oxygène car à nos conditions expérimentales doit correspondre un quotient respiratoire d'acide; ce n'est cependant pas là l'essentiel.

Essayons en effet d'interpréter les données relatives aux gaz internes en les reliant à d'autres concernant le métabolisme; considérons pour cela le graphique 4 dressé à l'aide des résultats d'analyses effectuées en 1948 sur des fruits comparables à ceux de cette année et traités dans les mêmes conditions. La teneur élevée de l'atmosphère des méats en oxygène et gaz carbonique ne peut guère s'expliquer que si la fermentation existe dans les cellules conjointement à la respiration. Cette hypothèse est en bon accord avec les faits suivants:

- richesse croissante du fruit en alcool et en aldéhydes au cours de l'expérience;
- accomplissement de la métamorphose pectique génératrice d'enduits de pectine susceptibles d'obstruer partiellement les méats (le maximum de pectine soluble a lieu à peu près en même temps que le maximum de gaz carbonique lacunaire);
- fréquence de la fermentation dans les tissus des fruits, même en présence d'oxygène, lorsque le gaz carbonique est en quantité notable (fait signalé par M. Thomas) (4).

En fin d'expérience les fruits sénescents s'appauvrissent en gaz carbonique, vraisemblablement parce que les échanges avec l'air ambiant sont plus faciles (dégradation des pectines), et peut-être aussi par suite d'un ralentissement du catabolisme des glucides dans les cellules en cours d'altération.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — Effets de la congélation sur les méats intercellulaires dans la racine de Cichorium intybus L. (variété Endive). Note de M. Louis Genevès, présentée par M. Raoul Combes.

Sous l'influence du froid, les cellules étudiées excrètent de l'eau, à l'état liquide, dans les méats dont elles chassent les gaz. L'absence de ces derniers, définitive, diminue la durée de survie des cellules apparemment inaltérées par le gel.

Un fragment de racine d'Endive doit son opacité à la présence d'un système de larges méats aérifères. La congélation dans l'eau aux environs de 0° C y fait apparaître une zone translucide, qui persiste même

<sup>(\*)</sup>Biochem. Journ., 19, 1925, p. 928.

après le dégel. Cette zone peut couvrir les parenchymes libériens jeune et moyen, et le parenchyme vasculaire. Le parenchyme libérien âgé reste opaque. Une coupe à main levée, observée après le dégel montre, au niveau de la région transformée, la disparition presque totale des gaz qui emplissaient les espaces intercellulaires avant l'expérience. Les méats subsistent cependant, mais ils sont remplis de liquide. La résorption des gaz n'a pas été aussi complète dans le parenchyme libérien extérieur où les méats sont plus volumineux.

Dans les tissus ayant perdu leurs gaz intercellulaires, des cellules ont subi des désordres mortels, les autres sont vivantes, de structure banale (cytoplasme transparent, cyclose active et régulière, chondriome normal) ou présentant les altérations réversibles décrites dans une Note précédente (¹). Ces résultats sont confirmés par des préparations fixées et colorées.

D'autre part nous avons fait agir le froid sous le microscope, sur des coupes à main levée, montées dans le liquide de Ringer ou l'eau de source. Le milieu se congèle d'abord à une extrémité du porte-objet. De là, la surface de séparation eau-glace progresse et traverse le champ du microscope. On voit alors les gaz des méats se déplacer soudainement. La rapidité du phénomène rend son étude difficile. En réglant la vitesse de refroidissement lorsque la glace apparaît, on peut ralentir la sortie des gaz. Dans plusieurs cas favorables, où nous avons observé une bulle gazeuse, fortement réfringente, allongée entre deux cellules de parenchyme libérien jeune, nous avons vu cette bulle se déplacer vers une extrémité du méat, en démasquant les membranes entre lesquelles elle était enserrée. Celles-ci n'ont pas subi de modifications pendant la disparition du gaz, mais peu après, elles se rapprochent. Elles étaient parallèles, elles paraissent maintenant chevaucher.

Pendant la surfusion, la température s'abaisse à — 1 et — 2° C. Aucun phénomène n'est visible alors. L'expulsion des gaz n'a lieu qu'immédiatement après la formation de la glace, dont elle semble être la conséquence.

Les gaz expulsés confluent en masses qui s'anastomosent et demeurent incluses dans la glace. Au dégel, des bulles se torment. Elles parsèment la préparation. En arrêtant la congélation du milieu de montage alors qu'une partie seulement du champ du microscope est envahie par la glace, on obtient au dégel deux zones d'aspects différents. Il est facile d'opposer celle qui n'a pas subi de dommages histologiques à l'autre, très claire à cause de l'absence de l'atmosphère interne. La limite des deux

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 1132.

zones est franche et se trouve légèrement en retrait de la position extrême du front de congélation.

Les cellules de la zone translucide sont en général en aussi bon état que celles qui possèdent encore des méats intacts; l'évacuation des gaz ne paraît pas les avoir altérées, à la condition toutefois que l'on ait arrêté assez rapidement la congélation. Cependant, dans les jours qui suivent, les gaz ne réapparaissent pas dans les méats, et les cellules meurent, alors que les cellules d'Endive non traitées continuent à vivre dans les mêmes conditions (²). Elles sont donc incapables, et de régénérer cette atmosphère interne, et de vivre sans elle.

Si une coupe, ayant été congelée puis dégelée, est aussitôt refroidie très lentement, une faible partie des gaz reflue dans les méats. La nappe inférieure du milieu de montage se solidifie la première. Le front de congélation a, par suite, une forme en biseau; il avance d'une extrémité à l'autre du porte-objet et repousse devant lui les bulles gazeuses de la préparation. Le biseau refoule les bulles en les appliquant contre la surface de la coupe. Elles parviennent ainsi à s'insinuer dans certains méats, dont elles repoussent le liquide. Cette rentrée partielle des gaz est toutefois impuissante à permettre la survie prolongée des cellules. Une congélation complète du milieu de montage provoque d'ailleurs à nouveau la sortie des gaz comme précédemment.

Des coupes faites dans des fragments congelés dans l'air humide, montées à sec entre lame et lamelle, montrent la disparition des gaz intercellulaires. Le liquide qui les remplace ne provient donc ni du milieu dans lequel s'effectue la congélation, ni du milieu de montage. Ce sont les cellules qui le fournissent. L'expulsion de l'atmosphère interne résulte donc d'une sortie d'eau des cellules.

Les cellules d'une coupe ainsi montée à sec restent vivantes pendant plusieurs jours si la préparation est conservée dans une atmosphère humide. Ne disposant plus des gaz cellulaires, elles bénéficient du contact de l'air ambiant. Nous avons vu, par contre, que les coupes montées dans l'eau étant isolées de l'air, meurent, faute de méats gazeux.

Le froid permet de supprimer l'atmosphère interne des tissus d'Endive sans léser apparemment les cellules. Cette action est pratiquement irréversible. Elle met en évidence l'importance que revêt pour la vie des cellules la présence de ces gaz à leur contact.

<sup>(2)</sup> R. Buvat, Comptes rendus, 224, 1947, p. 359.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Existence d'une fructosanase distincte de la saccharase dans les extraits de levure de boulangerie. Note de M<sup>Hes</sup> GILBERTE LEGRAND et COLETTE LEWIS, présentée par M. Raoul Combes.

Le dialysat des préparations d'invertase provenant d'extraits de levure de boulangerie contient un enzyme capable d'hydrolyser facilement les glucofructosanes et présentant une activité réduite sur le saccharose. Cette diastase scinde de préférence la liaison fructose-fructose. Bien distincte de l'inulase et de la 3-fructosidase, ce serait une fructosanase.

Le mécanisme d'hydrolyse diastasique des glucides est encore mal connu. En ce qui concerne l'hydrolyse du saccharose par les extraits de levure de boulangerie, c'est la β-fructofuranosidase qui interviendrait pour libérer le fructose et rompre ainsi la liaison glucopyranose-fructofuranose (4). Dans d'autres cas, le saccharose tomberait sous le coup d'une α-glucosidase (2), ce qui paraît logique étant donnée la constitution de ce diholoside.

On est moins renseigné au sujet des glucofructosanes — dont le type est la synanthrine (3) — substances ainsi nommées parce qu'elles contiennent 10 à à 20 % de glucose dans leurs produits d'hydrolyse, le reste étant constitué par du fructose.

D'après les travaux de H. Belval (\*), les glucofructosanes telles que l'asphodéloside, le lycoroside B, la synanthrine, sont facilement hydrolysées par les autolysats de levure de boulangerie, ceux-là mêmes qui sont fortement actifs sur le saccharose. S'agit-il, dans les deux cas, du même enzyme, capable de rompre d'une façon ou d'une autre la liaison glucose-fructose réputée pour sa fragilité (\*), puis de séparer les restes de fructose des glucofructosanes? Faut-il envisager, au contraire, l'existence dans les extraits de levure, d'une saccharase et d'une fructosanase distinctes?

C'est cette dernière hypothèse qui paraît se vérifier. En effet, si on dialyse une sucrase provenant d'un autolysat putride de levure de boulangerie, le dialysat hydrolyse assez facilement les glucofructosanes, notamment l'asphodéloside de Narcissus pseudo-Narcissus, et très mal le saccharose, contrairement à la fraction qui reste à l'intérieur du sac de collodion.

<sup>(1)</sup> M. Adams, K. Nelson, Richtmyer et C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc., 65, 1943, p. 1369.

<sup>(2)</sup> WEIDENHAGEN, Ergeb. Enzymfors., 1, 1932, p. 168; 2, 1933, p. 90.

<sup>(3)</sup> H. COLIN et A. CHAUDUN, Bull. Soc. Chim. Biol., 15, 1933, p. 402.

<sup>(4)</sup> Bull. Soc. Chim. biol., 19, 1937, p. 1158.

<sup>(5)</sup> H. Belval et A. DE GRANDCHAMP, Bull. Soc. Chim. biol., 31, 1949, p. 30.

Voici quelques résultats probants :

	Saccha	rose.		G	lucofru	ctosane.	
Temps en heures.	Sucrase brute [\alpha]_0.	Sucrase dialysée	Dialysat $[\alpha]_{n}$ .	Temps en jours.	Sucrase brute $[\alpha]_{p}$ .	Sucrase dialysée [α] <sub>P</sub> .	Dialysat $[\alpha]_{\scriptscriptstyle \mathrm{B}}$ .
o 1/4 1/2 3/4 1 1/2 2	+66°,5 +32,4 +15,5 + 4,1 - 1,5 - 8	+66°,5 +50 +38 +28 +17 + 3 - 6	+66°,5 +64°,5 +63 +62 +60°,8 +58 +56	2	-40	-19° -20 -20,7 -21	-19° -30 -37 -41

L'examen de ce tableau montre donc que le dialysat contient un principe enzymatique (une courte ébullition le rend totalement inactif) capable d'hydrolyser assez rapidement les glucofructosanes, et très lentement le saccharose si l'on compare aux effets de la sucrase brute. Avec celui-ci, il faut attendre parfois jusqu'à 4 et 5 jours, au lieu de 3 ou 4 heures, pour arriver à l'hydrolyse totale. Au contraire, avec la sucrase dialysée c'est la glucofructosane qui pratiquement n'est plus attaquée (6), (7). Dans tous les essais, effectués au même pH 6-6, 2, il a été tenu compte, autant que possible, des variations de volume que subissent pendant la dialyse les deux fractions diastasiques.

D'autre part, le mode d'action de la sucrase dialysée et du dialysat sur la glucofructosane paraît assez différent. Le dosage du glucose et du fructose effectué sur des solutions de glucofructosane prises à divers stades d'hydrolyse montre que le dialysat détache plus vite le fructose donc, vraisemblablement, agit sur la liaison fructose-fructose. On peut le voir dans le tableau suivant où les chiffres indiquent la proportion de glucose dans les produits d'hydrolyse à divers stades de l'opération et pour les différentes préparations diastasiques étudiées.

Proportion de glucofructosane hydrolysée (%)	31.	47.	70.	100.
Sucrase brute (%)	10	11	13	14
Sucrase dialysée (%)	13		_	_
Dialysat (%)	2	3	9	135

Remarquons bien que le glucose apparaît tout de même, dans la proportion théorique, en fin d'hydrolyse, quand celle-ci est due à la diastase contenue dans le dialysat. Ce fait peut tenir soit à un manque de spéci-

<sup>(6)</sup> H. Belval et G. Legrand, Sucrerie belge, 69, 1949, p. 49.

<sup>(7)</sup> G. LEGRAND, Sucrerie belge, 70, 1951, nos 11 et 12, p. 229.

ficité du ferment qui serait susceptible d'attaquer plusieurs sortes de liaisons glucidiques, soit à un manque de pureté de la préparation car il est assez difficile d'éliminer complètement la saccharase. Il serait prématuré de tirer des conclusions quant à la nature de cet enzyme. Il n'hydrolyse pas l'inuline mais s'attaque à la phléine (fructosane exempte de glucose) avec lenteur il est vrai, mais pas moins rapidement que les préparations de sucrases brutes.

On est donc en droit de penser que les extraits de levure de boulangerie contiennent, à côté de la saccharase ou  $\beta$ -fructosidase une fructosanase séparant les restes de fructose des glucofructosanes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur la spécificité de l'alliinase provenant de l'Allium sativum. Note de MM. Arthur Stoll et Éwald Seebeck, présentée par M. Maurice Javillier.

A Guillaume et J. A. Wadie (') ont publié il y a quelque temps des expériences qu'ils ont résumées ainsi :

« L'alliinase, ferment des gousses d'ail, agit sur la substance mère de l'ail ou alliine, qui n'est pas un glucoside, mais un acide aminé sulfuré, en donnant du sulfure d'allyle, de l'acide pyruvique et de l'NH<sub>3</sub>: ce ferment agit également, mais partiellement, sur le glucoside du raifort. De même l'alliine, en l'absence d'alliinase, peut être décomposée en partie par la myrosine de la moutarde blanche. »

Nous nous intéressons depuis plusieurs années aux substances actives de l'Allium sativum et du raifort ainsi qu'aux enzymes qui leur sont associés. C'est pourquoi nous voulons rapporter ici quelques observations qui, sur des points essentiels, ne sont pas en accord avec celles de Guillaume et Wadie.

Nous avons réussi à isoler à l'état cristallisé le glucoside initial de l'essence de raifort, nous l'avons analysé et montré qu'il est identique au sinigroside (I), tiré de la moutarde blanche ou noire (2).

$$\begin{array}{c|c} O & NH^2 \\ \uparrow & | \\ CH_2 = CH - CH_2 - S - CH_2 - CH - COOH & CH_2 = CH - CH_2 - N = C \\ & \\ Alliine (II) & Sinigroside (I) \\ \end{array}$$

Au cours de nos recherches sur l'alliine (II), nous avons constaté la spécificité bien définie de l'alliinase, qui ne peut scinder, parmi les dérivés voisins de l'alliine, que ceux qui contiennent, à la place du radical allyle, d'autres radicaux aliphatiques tels que : éthyle, propyle ou butyle (3). La possibilité de

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 230, 1950, p. 1536.

<sup>(2)</sup> Helv. Chim. Acta, 31, 1948, p. 1432.

<sup>(3)</sup> Helv., 32, 1949, p. 866.

scission enzymatique est, en outre, fortement liée à la configuration de l'alliine. Nous avons préparé par synthèse (\*). l'alliine et ses 3 isomères optiquement actifs, et précisé que l'alliine naturelle [sulfoxyde de (+)-S-allyl-L-cystéine] est dégradée d'une manière optimum par l'alliinase. Le sulfoxyde de (-)-S-allyl-L-cystéine, isomère à son atome de soufre, n'est scindé que lentement par l'alliinase, tandis que les deux dérivés correspondants de la D-cystéine, ne sont pas scindés du tout.

En tenant compte de ces faits, il ne nous a pas paru très vraisemblable que l'allinase soit capable de scinder des glucosides de sénévol. C'est pourquoi nous avons vérifié les résultats de Guillaume et Wadie en utilisant l'alline (II) et le sinigroside (I), purs et cristallisés, ainsi que des enzymes purifiés, l'allinase tirée de l'allium sativum et la myrosinase de la moutarde blanche. Nous avons pu constater ainsi, que l'allinase ne peut scinder que l'alline, mais non le sinigroside, et que la myrosinase ne dégrade que le sinigroside, mais non l'alline.

Ces expériences, avec des substances actives pures initiales, et des enzymes purifiés, confirment ainsi la spécificité très nette de l'alliinase, enzyme contenu dans l'ail, et de la myrosinase, tirée de la moutarde blanche.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Les glucides du Topinambour. V. Hydrolyse par les enzymes de levure et de Sterigmatocystis nigra. Note de M. Raymond Dedonder, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Depuis longtemps on a utilisé des préparations de saccharase pour caractériser et doser le saccharose dans les mélanges de glucides de topinambour [1]. Mais ces préparations n'attaquent pas que le saccharose et H. Belval [2] appelle saccharose les glucides hydrolysés en 3 heures, et synanthrine le reste des glucides hydrolysés.

Nous avons suivi par chromatographie sur papier l'hydrolyse ménagée par la saccharase de glucofructosanes isolés et de mélange et nous l'avons comparée avec l'action de l'inulase. Nous avons utilisé une saccharase de levure de boulangerie purifiée selon Summer et O'Kane (3) et une inulase de St. nigra 315 fortement purifiée.

I. Action de l'inulase. — 1. Sur le glucofructosane D (concentration telle que l'hydrolyse soit totale en 24 heures). Du fructose est libéré tandis qu'apparaissent successivement au cours de l'hydrolyse des taches de gluco-

<sup>(1)</sup> Experientia, 6, 1950, p. 330; Helv., 34, 1951, p. 481.

<sup>(1)</sup> H. Colix, Rev. Gen. Bot., 31, 1919, p. 75. (2) Bull. Soc. Chim. Biol., 29, 1947, p. 447.

<sup>(3)</sup> Ensymologia. 12. 1946-48, p. 251.

fructosanes C, puis B et enfin de saccharose. Le glucose n'est libéré qu'à la fin au cours de l'hydrolyse du saccharose. Ceci constitue une confirmation particulièrement nette des structures qui ont été proposées pour ces glucides (\*).

- 2. Sur un mélange l de glucofructosanes très polymérisés, voisins de l'inuline. Il y a libération de fructose et de glucides intermédiaires. Le glucose apparaît lorsque une partie de ces glucides intermédiaires est déjà dégradée.
- 3. Sur un mélange II de glucofructosanes allant du saccharose au quinzième terme. Il y a libération de fructose et disparition des termes les plus polymérisés tandis que le saccharose et B augmentent. Puis le glucose apparaît et tous les glucofructosanes disparaissent un à un à partir des plus polymérisés.

L'inulase attaque donc les glucofructosanes en détachant le fructofuranose terminal, à l'extrémité opposée au groupement saccharose, libérant le polymère inférieur. La vitesse d'hydrolyse des liaisons varie peu avec la longueur de la chaîne, ce qui permet la mise en évidence facile des glucides intermédiaires.

- II. Action de la saccharase. 1. Sur les glucofructosanes C et D. Avec une concentration en saccharase hydrolysant la même quantité de saccharose en 12 heures l'hydrolyse commence seulement pour C au bout de 24 heures. Avec une concentration 100 fois supérieure C est hydrolysé en 24 heures : le fructose est libéré d'abord, on aperçoit une tache de B et le glucose tout de suite après. On ne peut mettre de saccharose en évidence. L'hydrolyse de D est incomplète en 24 heures; C est formé, on aperçoit une trace de B, pas de saccharose.
- 2. Sur le mélange I, il y a une faible hydrolyse libérant du fructose et tout de suite du glucose. Il ne se forme pas de glucides intermédiaires en concentration suffisante pour que l'on puisse les déceler.
- 3. Sur le mélange II, la saccharase fait disparaître instantanément le saccharose puis le glucofructosane B. Pendant la première heure il se libère presque autant de glucose que de fructose, puis progressivement avec la disparition de C et I), la tache de tructose augmente plus, tandis que l'hydrolyse se ralentit et que les corps les plus polymérisés paraissent peu attaqués.

Ainsi, la saccharase attaque bien le fructose terminal, mais la vitesse d'hydrolyse, maxima pour le saccharose, décroît quand le degré de polymérisation augmente. Les glucides intermédiaires disparaissent plus vite que le produit initial (d'où difficulté pour les mettre en évidence), et le saccharose

<sup>(\*)</sup> J. S. D. BACON et J. EDELMAN, Biochem. J., 48, 1951, p. 114; R. DEDONDER, Comptes rendus, 232, 1951, p. 1134.

instantanément. C'est pourquoi dans l'hydrolyse des corps C et D, le glucose apparaît en même temps que le corps B : celui-ci, hydrolysé donne fructose et saccharose, le saccharose se coupe instantanément

en glucose et fructose.

Nous avons aussi fait agir la saccharase sur deux mélanges de produits intermédiaires de l'hydrolyse acide de l'inuline, l'un I' de glucides encore très polymérisés, l'autre II' contenant les termes les moins polymérisés, jusque vers le 15°. Les effets sont les mêmes qu'avec les mélanges de glucides naturels correspondants. Ainsi avec II": disparition de la tache au niveau du saccharose, de celle au niveau de B avec libération de fructose et de glucose, puis C disparaît ainsi que D et E, tandis que la proportion de fructose augmente.

Donc les produits intermédiaires de l'hydrolyse acide ménagée de l'inuline sont, au moins pour la plus grande part, des glucofructosanes identiques aux glucides naturels. Ils se forment à partir de l'inuline par coupure de restes fructose, la structure de l'inuline étant bien, comme celle des autres glucofructosanes du type:

α-glucosido-1-(-2-β-fructofuranosido-1)-2-β-fructofuranoside.

Ce résultat est en désaccord avec celui énoncé dans une récente Note par Quillet, qui, utilisant une méthode différente, n'a pu mettre en évidence la présence de glucose dans ces produits de l'hydrolyse acide de l'inuline (5).

En conclusion : 1° L'hydrolyse enzymatique confirme bien la structure

proposée pour les glucofructosanes du topinambour.

2º L'inulase de St. nigra et l'invertase de levure sont toutes deux des β-fructofuranosidases (<sup>6</sup>), mais l'inulase coupe les liaisons terminales à une vitesse presque indépendante de la grosseur moléculaire, tandis que la vitesse d'hydrolyse par la saccharase diminue lorsque la longueur de la chaîne croît.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Étude comparée des synthèses biochimiques de la cocarboxylase et de la tyrosine codécarboxylase par des phosphokinases de levure. Note de MM. Nguyen van Thoai et Louis Chevillard, présentée par M. Maurice Javillier.

Le relargage au sulfate d'ammonium des extraits de levure montre que les fractions protéiques synthétisant la tyrosine codécarboxylase (pyridoxine phosphate) sont étroitement associées à celles qui opèrent la synthèse de la thi-

<sup>(5)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 542.

<sup>(6)</sup> F. Nord et R. Weidenhagen, Handbuch der Enzymologie, 1940, p. 512.

amine pyrophosphate (cocarboxylase); par ailleurs, le vieillissement et la dialyse de ces fractions inactivent simultanément les deux activités (¹). Nous avons poursuivi l'étude des synthèses des pyridoxine phosphate et thiamine pyrophosphate au point de vue du caractère des enzymes les catalysant et du mécanisme des réactions catalysées. Dans ce but, nous avons fait des recherches sur la réactivation de ces enzymes par les ions Mg++ et Mn++, sur leur inhibition concurrente par la thiamine et la pyridoxine et sur la phosphorylation de ces vitamines en présence d'acides adénosine tri- et di-phosphoriques (ATP et ADP). La préparation des enzymes, les protocoles de synthèse et de dosage ont été décrits antérieurement (¹).

1. Action des ions Mg<sup>--</sup> et Mn<sup>--</sup> sur les enzymes inactivés. — Les dialyses prolongées (3 jours à +3°) inactivent le pouvoir synthétisant des préparations, ce processus devenant irréversible quand on les prolonge au delà d'un certain temps. Les ions Mg<sup>--</sup> et Mn<sup>--</sup> réactivent les phosphokinases fortement inhibées, comme le montrent les résultats ci-dessous, exprimés, comme les suivants en millimètres cubes de CO<sub>2</sub> dégagé en 20 minutes dans des conditions standardisées par action de la tyrosine décarboxylase et de la carboxylase agissant sur leurs substrats respectifs:

		Mg (mole: l-)			Mn (mole: L)		
	Sans métal.	3.10-3.	1.10-2.	5.10-2.	1.10-3.	3.10-3.	5.10-2.
Pyridoxine + ATP	. 17	184	126	24	132	106	91
Thiamine + ATP	- 77	90	205	207	180		198

Lorsque la dialyse n'a duré que 24 heures à  $+3^{\circ}$  l'activation par Mg<sup>--</sup> et Mn<sup>--</sup>, très nette aux faibles concentrations en ions (3.10<sup>-3</sup>), diminue lorsque celles-ci augmentent; le manganèse devient même franchement inhibiteur (SO, Mn 1.10<sup>-2</sup> M). Ce fait est analogue à ceux observés sur d'autres enzymes : énolase, phosphatases, peptidases (²), et s'explique sans doute par les mêmes mécanismes.

2º Inhibition concurrente réciproque de la synthèse de la carboxylase et de la tyrosine codécarboxylase par la thiamine et la pyridoxine. — Si, au cours de la phosphorylation de l'aneurine, on ajoute des doses croissantes de pyridoxine, on observe une inhibition progressive de la synthèse de la cocarboxylase; la synthèse de la tyrosine codécarboxylase est inversement inhibée par des doses croissantes de thiamine, comme en témoignent les résultats suivants:

	ro μg thiamine		2 μg pyridoxine			
seule.	+10 µg pyridoxine.	+4ο μg. pyridoxine. 4ο	seule.	+ 20 μg. thiamine.	+ 40 µg. thiamine.	

<sup>(1)</sup> NGUYEN VAN THOAI et L. CHEVILLARD, C. R. Soc. Biol., 1951, (sous presse).

<sup>(2)</sup> J. Roche et Nguyen van Thoai, Exposés annuels de Biochimie, 8, 1948, p. 337.

La phosphorylation de la thiamine est inhibée en présence de doses égales de pyridoxine; par contre l'inhibition de celle de la pyridoxine ne s'observe qu'en présence de thiamine à des concentrations relativement élevées, car celle-ci se fixe sélectivement sur des protéines accompagnant la carboxylase de la levure, en particulier sur des inhibiteurs protéiques de cette dernière (3). Il en résulte sans doute une diminution de sa concentration effective, nécessaire à une manifestation de la compétition entre thiamine et pyridoxine.

3º Synthèse de la cocarboxylase et de la codécarboxylase en présence d'acide adénosine diphosphorique (ADP). A priori il semble que la phosphorylation de la pyridoxine puisse avoir lieu indifféremment aux dépens de l'ATP ou de l'ADP pour donner naissance à une phosphorylpyridoxine. Les faits confirment cette manière de voir. Dans la synthèse de la cocarboxylase l'estérification de la vitamine peut se produire par transfert d'un groupe pyrophosphoryle à partir de l'ATP, sous l'action d'un type de phosphokinase particulier ou par fixation d'un reste orthophosphorique grâce à la phosphokinase, suivie d'une anhydrisation, réalisée par le même enzyme ou par un autre. Le fait que l'ADP peut au même titre que l'ATP servir à la synthèse de la cocarboxylase, semble confirmer cette seconde hypothèse.

Thiamine	(100 µg).	Pyridoxine (5 µg).			
ATP 0,0015 M/1.	ADP 0,001 M/1.	ATP 0,0015 M/1.	ADP 0,001 M/1.		
130-130	115-115	353-353	306–306		

En résumé les phosphokinases réalisant le transfert de groupes orthophosphoriques sur la thiamine et la pyridoxine pour donner naissance à la cocarboxylase et à la tyrosine codécarboxylase, présentent des caractères très voisins, au double point de vue de leur sensibilité aux effecteurs métalliques (Mg, Mn) et du mécanisme des réactions qu'elles catalysent. En particulier il ne semble pas qu'il y ait transport d'un groupe pyrophosphoryle sur la thiamine mais fixations successives de deux restes orthophosphoriques. Enfin l'inhibition concurrente réciproque entre les deux vitamines au cours de la synthèse des coenzymes, prouve l'étroite parenté des phosphokinases étudiées.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Mise en évidence d'un pouvoir régulateur de l'ectoblaste dans le germe du Coléoptère Leptinotarsa. Note de M. André Hager, présentée par M. Maurice Caullery.

L'ectoblaste de la blastule ou de la jeune gastrule de *Leptinotarsa* possède-t-il le pouvoir de réparer une déficience territoriale imposée? Pour essayer de répondre à cette question, nous avons brûlé au thermocautère des territoires ectoblastiques d'étendue variable.

<sup>(3)</sup> M. A. LIPTON et C. A. ELVEHJEM, Journ. biol. chem., 136, 1940, p. 637.

Il nous a fallu auparavant déterminer au mieux les limites invisibles de l'ectoblaste présomptif de la blastule (marquages par micro-injections d'une solution à 1 % de rouge neutre dans l'eau distillée).

Sur la jeune gastrule, les territoires ectoblastiques sont directement repérables dès l'apparition du sillon gastrulaire (28 h à 24° C): ce sont les « plaques latérales » (4).

Résultats. — I. Blastule: Les résultats de brûlures effectuées sur l'ectoblaste de blastules de trois àges différents (15 h, 18 h, 24 h) sont consignés dans le tableau ci-dessous. Pour chaque âge, nous avons adopté trois niveaux de brûlure: au quart antérieur de la longueur du germe (1/4 a), à mi-longueur entre les deux pôles (12 L), et au quart postérieur de l'œuf (1/4 p). A chacun de ces niveaux, nous avons utilisé trois degrés de cautérisation, produisant des escarres de diamètres approximatifs 15, 1/7 et 1/12 de la longueur L du germe.

Age de la blastule		15 h.		18 h.			24 h.		
Niveau de la brûlure	1/4 a.	1/2 L.	1/4 p.	1/4 a.	1/2 L.	1/4 p.	1/4 a.	1/2 L.	1 4p.
Brûlure de diamètre 1/5 L ( %	). 80	40	80	55	10	45	2 à 3	0	1 à 2
» 1/7 L ( %	). 90	60	90	80	э́о	70	60	ó	50
» 1/12 L(%	). 95-100	80	90-100	90	70	90	80	40	70

Les chiffres ; indiquent le nombre approximatif de larves obtenues avec un ectoderme complet, sur 100 germes opérés

Nous voyons que, pendant toute la durée du stade blastule, l'ectoblaste apparaît capable de régulation, puisque, malgré la suppression de plages ectoblastiques d'étendue parfois assez considérable, on peut obtenir ultérieurement des larves à ectoderme complet.

A chaque âge de blastule, le pouvoir de régulation est minimum dans la région médiane du germe (région prothoracique présomptive), et plus élevé vers les pôles.

Le pouvoir de réparer un même type de brûlure diminue quand l'âge de la blastule augmente; la diminution est d'autant plus rapide que la surface brûlée est plus grande.

Lorsqu'il n'y a pas eu régulation, les défauts ectodermiques que présentent les larves à l'éclosion sont variables suivant l'âge auquel le germe avait été brûlé; pour un même niveau d'opération et un même type de brûlure, les défauts sont d'autant plus importants que la blastule opérée était plus àgée, mais ils sont toujours centrés au même endroit par rapport à l'anatomie générale de la larve.

L'étude des défauts consécutifs aux différentes brûlures nous a montré que l'ectoblaste de la blastule est déterminé régionalement.

<sup>(1)</sup> Avec une légère restriction : le bord dorsal des plaques latérales contribue à la formation des annexes embryonnaires.

II. Jeune gastrule: les plaques latérales de la jeune gastrule s'avèrent capables de réparer des brûlures de très faible diamétre (inférieur à 1/20 L) effectuées dans la région des lobes procéphaliques ou vers l'extrémité abdominale présomptive. Dans le gnathos et la majeure partie de l'abdomen le pourcentage des régulations pour des brûlures identiques est très faible (moins de 5 % des cas). Dans le prothorax présomptif, la régulation est nulle.

De très petites brûlures effectuées tout à fait en bordure de l'ectoblaste gnathal présomptif (du côté de l'endomésoblaste) nous ont fourni, par suite de fissures provoquées dans l'ectoblaste, 2 cas frappants de duplicature mandibulaire, chaque mandibule du côté dédoublé étant d'une taille très supérieure à la moitié de la taille normale.

Conclusions: L'ectoblaste du germe de Leptinotarsa apparaît doué d'un pouvoir de régulation non négligeable: ce pouvoir de régulation diminue au fur et à mesure que l'âge du germe augmente, pour devenir pratiquement nul dans la région prothoracique présomptive (mais non pas en avant ou en arrière) au moment de la gastrulation.

L'ectoblaste de la blastule apparaît constitué par un ensemble de blastèmes déterminés qui « s'entrepénètrent », chaque blastème étant capable de régulation (²). L'interpénétration de ces blastèmes doit diminuer quand l'âge du germe augmente, mais, même chez la jeune gastrule, l'ectoblaste n'est pas encore une mosaïque d'ébauches présomptives à limites spatiales irrévocablement fixées.

BIOLOGIE. — Contribution à l'étude des groupes sanguins des moutons. Note de MM. DUJARRIC DE LA RIVIÈRE, ANDRÉ EVQUEM et PIERRE MILLOT, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une étude systématique des iso-agglutinines naturelles ou obtenues après immunisation a permis de constater la grande complexité des groupes sanguins existant chez les ovins et les caprins; de plus, entre ces deux espèces animales, on met en évidence des différences antigéniques importantes à l'aide d'anticorps interspécifiques normaux ou hyperimmuns.

Poursuivant l'étude des groupes sanguins des animaux, nous avons, comme plusieurs auteurs l'avaient fait avant nous, cherché à établir, à l'aide des iso-agglutinines naturelles, une classification des groupes sanguins des ovins et des caprins.

L'examen de plus de 200 moutons nous a permis de constater l'existence d'un certain nombre de groupes sauguins dépendant de la combinaison de plusieurs antigènes globulaires dont l'étude est rendue difficile par le faible titre des iso-agglutinines.

<sup>(2)</sup> Voir également : A. HAGET, C. R. Soc. Biol., 144, 1949, p. 413.

Par analogie avec ce qui existe pour les groupes sanguins des chevaux, des ânes et des mulets, ainsi que pour ceux du lapin et du lièvre, nous avons pensé que l'étude des hétéro-agglutinines entre ovins et caprins permettrait d'établir des différences sérologiques plus précises. L'examen des réactions d'hétéro-agglutination entre ovins et caprins nous a montré l'existence de sérums de mouton agglutinant les globules rouges de chèvre et de sérums de chèvre agglutinant les globules rouges de mouton.

Ces hétéro-agglutinines naturelles n'ayant qu'un titre relativement faible, nous avons été conduits à pratiquer des inter-immunisations entre ovins et caprins. Les injections répétées de mélange de sangs de chèvre à des moutons, et inversement, nous ont fourni des immun-hétéro-agglutinines d'un titre 8 à 32 fois plus élevé que celui des hétéro-agglutinines naturelles.

L'examen du sérum des animaux immunisés nous a révélé l'apparition d'anticorps incomplets, mis en évidence par la réaction de Coombs indirecte.

Mais à l'aide de titrages comparatifs ou d'adsorption, il n'a pas été possible, grâce à ces agglutinines, d'établir de différences significatives entre les globules rouges des différents moutons.

L'iso-immunisation de 5 brebis avec le sang d'un bélier a permis d'obtenir, chez 3 d'entre elles, des iso-immun-agglutinines dont l'adsorption ménagée peut permettre de classer les moutons en différents groupes antigéniques.

Ayant eu l'occasion, au cours de ces dernières expériences, de voir une des brebis iso-immunisée mettre bas un agneau atteint d'anasarque avec érythroblastose, nous avons été amenés à étudier le comportement des jeunes agneaux pendant la vie intra-utérine et l'allaitement lorsque la mère est une brebis iso-immunisée.

On peut, dès maintenant, penser que les techniques d'immunisation croisée et d'adsorption ménagée, permettront de préparer des immunsérums qui seront d'un titre élevé et qui correspondront aux différents antigènes du mouton. Lorsque ce résultat sera acquis, il deviendra possible d'étudier, du point de vue statistique, la répartition des antigènes principaux dans des populations ovines distinctes et, plus tard, de suivre génétiquement la transmission des caractères sanguins.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Sur deux cas d'obtention de régénérat surnuméraire chez le Lombricien Allolobophora terrestris Savigny f. typica. Note de M. Jean Michon, présentée par M. Maurice Caullery.

Au cours de mes expériences effectuées sur de très nombreux individus d'Allolobophora terrestris Savigny f. typica, en vue d'obtenir la régéné-

ration caudale après diapause indispensable (¹), mais réalisable à volonté expérimentalement par dessiccation progressive et ménagée du milieu (²), j'ai observé deux cas exceptionnels correspondant à deux anomalies de

régénération.

Un individu A, sectionné immédiatement en arrière du 77° segment, a produit, au niveau de la section, non seulement le régénérat normal, reconstituant la partie caudale amputée dans le prolongement de la souche, mais encore un régénérat surnuméraire. Celui-ci, perpendiculaire à l'axe du corps et situé du côté droit, était constitué par cinq segments nettement délimités et porteurs de soies normales. Il était rétractile, extrêmement sensible à l'excitation mécanique ou lumineuse et muni d'une fente allongée à son extrémité libre. Apparu sous la forme d'une simple saillie latérale, il n'évolua que six mois après la fin de la diapause, à une époque où le régénérat normal atteignait déjà 3,5 cm de long. Après réalisation des caractéristiques ci-dessus, il ne présenta aucun changement pendant les dix mois d'élevage qui suivirent, au cours desquels s'acheva la régénération caudale normale et se manifesta une sexualité typique, apparition du clitellum, production de cocons après réunion avec un autre individu B.

La dissection révéla deux anomalies de structure : la chaîne nerveuse émettait un diverticule très net de plusieurs millimètres de longueur, et de même grosseur qu'elle, mais sans différenciation ganglionnaire visible. Ce tronçon lui était perpendiculaire et se dirigeait dans l'axe du régénérat surnuméraire, s'enfonçant dans les tissus. Le tube digestif était dévié, au niveau du régénérat latéral et venait s'aboucher à l'extrémité de celui-ci, pour reprendre ensuite sa direction normale dans l'axe du corps, décrivant ainsi une sorte de V à pointe latérale et extérieure.

Un second individu B, sectionné en arrière du 143° segment, présenta lui aussi une double régénération au point de section. Mais la durée du stade d'indifférenciation ne fut que de trois mois et le régénérat surnuméraire se montra dépourvu de soies et de rétractilité. A la dissection, la chaîne nerveuse et le tube digestif ne présentèrent ici aucune particularité.

Ces faits nouveaux montrent la possibilité de faire apparaître, chez Allolobophora terrestris Savigny f typica, en un même point, deux régénérats au lieu d'un seul, ce qui révèle l'existence, chez ce Lombricien, de potentialités que l'on peut appeler « totales », en comparaison des potentialités « exprimées » se manifestant dans la régénération simple normale, comme cela existe chez d'autres animaux, ainsi que dans certains développements embryonnaires. La cause déterminante de cette hyperrégénération doit

(2) J. Michon, Comptes rendus, 228, 1949, p. 1455...

<sup>(1)</sup> M. Abeloos et M. Avel, C. R. Soc. Biol., 99, 1928, p. 737.

être le traumatisme entraînant un fractionnement du blastème de régénération en deux parties, à potentialités inégales, l'une reconstituant un organe typique, l'extrémité caudale amputée, l'autre aboutissant à un régénérat atypique, sans équivalent dans l'organisme normal. Les formations surnuméraires obtenues ne peuvent être assimilées, en effet, ni à une queue, ni encore moins à une tête, tandis que les régénérats normaux développés à partir d'une section pratiquée, soit un peu en arrière de la moitié du corps chez A, soit dans le tiers postérieur chez B, dans les deux cas à une grande distance du « territoire-tête », dans la région à potentialité caudale, ont reconstitué une extrémité postérieure typique.

Ces deux régénérations incomplètes le sont d'ailleurs à des degrés différents, le caractère inachevé de la différenciation étant beaucoup plus accentué chez B que chez A. Il semble y avoir à cela deux raisons : différence de niveaux des sections, amorce d'une action stimulante de la chaîne nerveuse dans le cas où elle a produit un diverticule propre au régénérat surnuméraire.

Elles présentent par contre, un caractère commun, leur orientation perpendiculaire à l'axe du corps qui est celui du régénérat normal. Il y a eu, au même point, développement de deux formations selon des axes perpendiculaires, ce qui a abouti à une désorientation du régénérat surnuméraire par rapport à l'ensemble souche-régénérat normal et à une opposition de deux polarités.

L'importance de ces considérations et des comparaisons qu'elles permettent avec des régénérations atypiques ou des hyperrégénérations décrites chez d'autres Annélides et d'autres animaux appartenant à des groupes divers, souligne l'intérêt des résultats obtenus en ce qui concerne les problèmes généraux de la morphogenèse.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Présence de l'acide 2-aminoadipique dans l'urine.

Note (\*) de MM. Paul Boulanger et Gérard Biserte, présentée par M. Maurice Javillier.

L'acide α-aminodipidique a été identifié dans les urines humaines normales par chromatographie sur papier bidimensionnelle; l'origine in vivo a été précisée chez le Cobaye par élimination provoquée par ingestion de L-lysine.

Au cours de l'étude des amino-acides des urines humaines normales et pathologiques, nous avons eu l'occasion de constater assez fréquement (environ une fois sur trois) sur les chromatogrammes bidimensionnels, la présence d'une tache anormale au voisinage de celle de l'acide glutamique.

<sup>(\*)</sup> Séance du 2 avril 1951.

D'après la règle des séries homologues de Polson (¹), il était logique d'envisager que cette tache correspondait à l'homologue supérieur de l'acide glutamique, c'est-à-dire à l'acide α-aminoadipique. Dans un premier temps, nous avons donc précisé le comportement chromatographique de cet aminoacide dans les systèmes solvants que nous utilisons habituellement : butanolacide acétique et phénol (NH<sub>3</sub> 3%) (²). L'acide α-aminodipidique, préparé par synthèse suivant la technique de Sörensen modifiée par Borsook et coll. (loc. cit.), se sépare assez facilement de l'acide glutamique sur nos chromatogrammes, ainsi qu'il ressort des chiffres ci-dessous.

. R <sub>F</sub> butan	nol/acide acé	tique. RF P	hénol (NH <sub>3</sub> 3 %	).
acide aspartique	0,14		0,10	
acide glutamique	0,19	,	0,19	
acide α-aminoadipique	0,235		0,22	

D'après ces valeurs de  $R_F$ , il est possible d'affirmer que la tache anormale correspond bien à l'acide  $\alpha$ -aminoadipique.

Nous avons ensuite essayé de déterminer l'origine de cet amino-acide : Borsook et coll. (³) ont en effet démontré que la lysine pouvait être convertie in vitro en acide α-aminoadipique par un homogénat de foie de Cobaye. Aussi avons-nous étudié en chromatographie bidimensionnelle les urines de cobayes ayant reçu per os une dose importante de L-lysine ( 1 g par jour). Dans une première série d'essais, les urines ont été chromatographiées après simple déminéralisation préalable sur colonne de résine à échange de cations; mais lorsqu'on opère ainsi, la quantité importante de lysine éliminée par le cobaye trouble le comportement chromatographique de tous les autres amino-acides et ne permet pas une identification certaine de l'acide α-aminoadipique. Il nous a semblé préférable, dans une seconde série d'essais, de séparer le groupe des acides aminés dicarboxyliques au moyen d'une résine à échange d'anions (Déacidite). Le développement à l'acide acétique M/10 permet de déplacer d'abord l'acide α-aminoadipique, puis l'acide glutamique, en excluant donc pratiquement tous les autres amino-acides.

L'étude des chromatogrammes obtenus dans ces conditions permet alors de suivre l'apparition de l'acide \( \alpha\)-aminoadipique dans les urines de cobayes après administration de lysine, les urines primitives en étant complètement exemptes. La possibilité d'une dégradation bactérienne dans l'urine après son émission a été éliminée grâce au résultat négatif obtenu en ajoutant directement de la lysine dans le récipient à prélèvement et en laissant en contact pendant 24 heures.

(1) Biochim., Biophys. Acta, 3, 1949, p. 206.

<sup>(2)</sup> Borsook et coll., Journ. biol. Chem., 176. 1948, p. 1383; Polson, loc. cit., Bergstrom et Paabo, Acta Chem Scandin., 3, 1949, p. 202, ont donné les valeurs de  $R_F$  de l'acide  $\alpha$ -aminoadipique dans d'autres systèmes solvants.

<sup>(3)</sup> J. Biol. Chem., 173, 1948, p. 423.

La formation in vivo de l'acide a-aminoadipique à partir de la lysine se trouve donc confirmée et la première étape du schéma de dégradation de la lysine proposé par Neuberger et par Borsook est certainement valable pour l'organisme intact.

BIOLOGIE BACTÉRIENNE. — Action réciproque excitatrice de croissance de cellules bactériennes contiguës préalablement exposées aux rayons ultraviolets puis à la lumière visible. Note (\*) de M<sup>110</sup> Berthe Delaporte, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans de petits amas de cellules bactériennes irradiées par les rayons ultraviolets puis éclairées et mises à l'obscurité à l'étuve, toutes les cellules poussent en même temps si l'une d'elles vient à se développer; la probabilité de développement de tout l'amas est égale à celle pour qu'au moins une cellule de l'amas pousse. La restauration est ainsi augmentée.

Dans une Note précédente (¹), nous avons montré que des cellules d'Escherichia coli souche B, étalées sur gélose ordinaire en boîte de Petri, puis irradiées par les rayons ultraviolets et mises aussitôt après à l'obscurité, donnaient un pourcentage inusité de cellules capables de croissance; ces dernières sont principalement celles groupées en petits amas de 2 à 5 ou plus : toutes les cellules de ces amas poussent alors simultanément. L'étude statistique de ces observations nous avait amenée à la conclusion que le début de croissance d'une cellule était la cause de la croissance simultanée de toutes les cellules de cet amas.

Nous exposerons ici ce qu'on observe lorsque l'expérience est faite suivant le même protocole, mais en exposant les boîtes de Petri, sitôt après l'irradiation, pendant 30 à 60 minutes à une lumière blanche intense avant de les placer à l'obscurité à l'étuve à 37°. Les préparations ont été faites de même après une heure d'étuve.

On observe, alors, un résultat tout à fait comparable : dans un amas, ou bien aucune cellule ne pousse, ou bien toutes poussent simultanément. Mais il y a cependant une différence importante.

Dans notre expérience, où les boîtes de Petri avaient été exposées durant 45 minutes à une lumière intense, la réactivation due à la lumière a porté à 26 % le nombre des cellules isolées se développant (2,8 % sans lumière), soit une fréquence 9,3 fois plus grande (2).

La différence consiste en ce que l'hypothèse nº 1 de notre précédente

<sup>(\*)</sup> Séance du 19 mars 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 1378.

<sup>(?)</sup> M. Pierre Delaporte a fait l'étude de statistique mathématique concernant ce problème.

Note, que nous avions dû rejeter dans l'expérience réalisée entièrement à l'obscurité, ne peut pas être statistiquement rejetée ici : la fréquence des amas dans lesquels au moins une cellule pousse ne s'est pas montrée statistiquement différente de la probabilité calculée d'après la fréquence des cellules qui poussent parmi celles qui sont isolées. Si cette dernière fréquence est f, la probabilité qu'au moins une cellule pousse dans un amas de k cellules est  $\mathbf{1} - (\mathbf{1} - f)^k$ ; elle est statistiquement acceptable.

Parmi 313 amas contenant 2 à 37 cellules nous n'en avons observé aucun dont les cellules ne soient ou toutes poussées ou toutes non développées. Ce résultat est statistiquement tout à fait incompatible avec l'hypothèse selon laquelle, dans un amas, les croissances des cellules seraient indépendantes entre elles.

En résumé: qu'il y ait eu ou non éclairement avant la mise à l'étuve à l'obscurité, on constate que le développement d'une cellule d'un amas provoque le développement simultané de toutes les autres cellules de l'amas. S'il y a eu éclairement, la probabilité qu'au moins une des cellules de l'amas se développe est celle que le calcul des probabilités ferait prévoir d'après la probabilité de développement d'une cellule isolée. Au contraire, s'il n'y a pas eu éclairement, la probabilité de développement d'au moins une cellule de l'amas est très supérieure à celle qui serait obtenue d'après la fréquence observée sur les cellules isolées. Tout se passe comme si, lorsqu'il n'y a eu qu'obscurité, un échange entre cellules d'un amas favorisait grandement la croissance; au contraire, l'éclairement fournit à toutes les cellules, isolées ou en amas, ce qui manquait pour pousser aux cellules isolées de l'expérience faite à l'obscurité.

En quoi consiste cette action réciproque? Les expériences que nous allons entreprendre le montreront peut-être. Il semble que ce ne soit pas l'action de la catalase puisque cet enzyme se montre actif sur la couche K 12 [Monod, Torriani et Jolit (3)] et non sur les souches B et B/r [Latarjet (4)]. Les cellules en amas sont généralement si serrées l'une contre l'autre qu'elles semblent écrasées, comprimées, dans la partie où elles se touchent, de telle sorte que les « noyaux » des cellules sont anormalement proches, les membranes cellulaires n'y sont d'ordinaire pas distinguables et les parties cytoplasmiques sont réduites à presque rien. Il pourrait intervenir à ce moment un échange entre les cellules, qui permettrait à des cellules, trop lésées par les rayons ultraviolets pour pouvoir se développer si elles étaient isolées, de pousser en même temps que leurs voisines. Pourrait-on voir là une fusion bactérienne telle que celle postulée par certains auteurs? Nous devons cependant faire remarquer que nous avons toujours vu distinc-

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 229, 1949, p. 557-559.

<sup>(4)</sup> Communication orale, 19 février 1951.

tement un étroit espace de cytoplasme séparant les éléments nucléaires de deux cellules contiguës; jamais les deux substances nucléaires n'ont semblé fusionner.

Une autre remarque à faire est que les colonies qui se développeraient ainsi auraient une probabilité beaucoup plus grande qu'on ne s'y attendrait d'avoir une origine pluricellulaire plutôt que monocellulaire, et auraient donc une constitution hétérogène.

TOXICOLOGIE. — Utilisation en toxicologie de la radioactivité provoquée de l'arsenic, pour la détection et l'étude de la répartition de cet élément dans les cheveux. Note (\*) de MM. Henri Griffon et Jean Barbaud, présentée par M. Frédéric Joliot.

Au cours de l'intoxication arsenicale, l'arsenic s'intègre à la substance même des phanères, notamment des cheveux, au fur et à mesure de leur croissance, et leur analyse, ainsi que L. van Itallie l'a montré, constitue un important élément d'appréciation pour le diagnostic et la fixation du début de l'intoxication (1).

Les procédés actuellement utilisés pour ces déterminations (²) et (³) impliquent la destruction de la substance du cheveu, ou sa dénaturation. Par ailleurs, l'étude de la localisation quantitative ne peut se faire que sur des portions de cheveux assez importantes de plusieurs millimètres couvrant chacune au minimum 3 à 4 semaines de croissance (\*).

Nous avons pensé effectuer la détection et la localisation de l'arsenic existant dans les cheveux en proportions anormales, comme cela se produit au cours des intoxications, à l'aide d'une méthode conservant l'intégrité de la substance et permettant d'effectuer des mesures d'une manière continue sur toute la longueur du cheveu

Le procédé adopté consiste à rendre radioactif artificiellement l'arsenic contenu dans la substance même du cheveu, par exposition de celui-ci dans un flux de neutrons thermiques. L'analyse ultérieure du rayonnement émis par le cheveu, permet, d'une part, d'identifier l'élément par la mesure de sa période, et, d'autre part, d'en déterminer la localisation en fonction de la longueur du cheveu. Cette seconde opération est représentée graphiquement en portant en abscisses la traduction millimétrique de la longueur du cheveu, et en ordon-

<sup>(\*)</sup> Séance du 2 avril 1951.

<sup>(1)</sup> Journ. Pharm. Chim., 25, 1937, p. 97-101 et 26, 1937, p. 289-292.

<sup>(2)</sup> J. CRIBIER, Thèse Doct. Univ., Paris, 1921 et Journ. Pharm. et Chim., 24, 1921, p. 241.

<sup>(3)</sup> F. THOMAS, M. SEBRUYNS et B.-V.-J. CUVELIER-BLYAU, Ann. Méd. lég., 26, 1946, p. 67-78.

<sup>(4)</sup> La croissance moyenne des cheveux est de l'ordre de 15 mm par mois.

nées les valeurs de l'activité acquise mesurée au compteur de Geiger pour chaque élément de longueur choisi (nombre d'impulsions par minute).

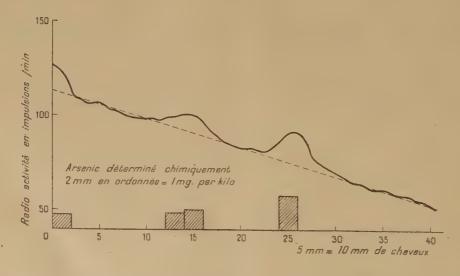
Cependant, au cours de l'exposition des cheveux aux neutrons, les éléments minéraux préexistants, notamment Na, S et As, sont naturellement rendus radioactifs. Cette radioactivité, pour les cheveux normaux, s'exprime sur le graphique par une droite, comme il était facile de le prévoir en raison de l'homogénéité de la composition minérale du cheveu. Cette droite s'incline sur la ligne des abscisses, en raison de la décroissance pondérale des mèches de cheveux, par unité de longueur, de la racine à l'extrémité libre.

La présence d'arsenic en proportions anormales se traduit par des ondulations de la courbe s'établissant à un niveau supérieur aux portions de la droite correspondant aux minéraux préexistants. Leur longueur indique la durée de l'imprégnation arsenicale du cheveu au niveau considéré.

Technique. — La mèche de cheveux prélevée et nettoyée comme il sera dit dans un article détaillé ultérieur, est maintenue par des ligatures de fil blanc tous les centimètres environ, puis placée pendant huit jours dans un flux de neutrons déterminé de la pile atomique de Châtillon.

Les mesures de l'activité sont effectuées au compteur de Geiger linéairement sur la mèche tous les 2 mm. Une protection de plomb élimine le rayonnement dû aux fractions non étudiées.

Les impulsions sont exprimées par minute pour chaque fraction de mèche. L'étude de la décroissance de l'activité dans les portions de la courbe présentant des ondulations, permet de vérisier que celles-ci sont bien dues à l'arsenic (période: 26 h 8).



Exemple: — Le graphique choisi met en évidence plusieurs zones d'imprégnation arsenicale des cheveux étudiés, l'ensemble pouvant répondre à une intoxication légère entretenue.

La courbe de radioactivité provoquée est accompagnée des résultats de l'analyse chimique effectuée sur des fractions de cheveux de 2 cm. La concordance est parfaite entre les résultats des deux méthodes. Cependant les courbes obtenues par la mesure de la radioactivité provoquée mettent en évidence d'une manière continue les fluctuations de l'imprégnation arsenicale des cheveux en fonction de leur longueur et par conséquent de la durée de croissance.

Conclusions. — La technique décrite présente les caractéristiques suivantes : détection d'un élément minéral contenu dans une matière biologique sans destruction de celle-ci, reproductibilité des mesures, spécificité, possibilité de localisation de l'arsenic pratiquement continue, en fonction de la longueur et partant, de la durée de croissance des cheveux.

En outre l'arsenic normal des cheveux, qui compte comme élément minéral de constitution, n'est pas susceptible par conséquent d'être décelé par cette technique, qui met seulement en évidence qualitativement l'arsenic anormal.

L'ensemble de ces caractéristiques présente, outre la nouveauté, un avantage certain sur les techniques chimiques ou histochimiques utilisées jusqu'alors. Cette méthode est susceptible de servir à l'étude des questions toxicologiques relatives, notamment, à la date d'absorption du toxique et à l'évolution de l'imprégnation par celui-ci, dans les empoisonnements arsenicaux.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Action comparée de la Terramycine et de l'Auréomycine sur les Toxoplasmoses. Note de MM. Paul GIROUD et Jean-A. Gaillard, présentée par M. Émile Roubaud.

Utilisant la technique des inoculations intradermiques, au Lapin, de suspensions de toxoplasmes, l'action comparée de la Terramycine et de l'Auréomycine a pu être étudiée. Tandis que ce dernier antibiotique n'exerce qu'une action ralentissante sur l'infection, la Terramycine la bloque complètement et permet la survie des animaux.

Ayant eu à nous occuper de fièvres exanthématiques dont nous avons pu prouver l'origine toxoplasmique (¹), nous avons été amenés à faire des essais chimiothérapiques concernant ces protozoaires.

Utilisant le fait démontré par Sabin (²) que les toxoplasmes, injectés dans le derme, provoquent des réactions locales proportionnelles aux doses injectées, nous avons voulu comparer l'activité de deux antibiotiques : l'auréomycine, dont W. A. Summers (³) a déjà étudié l'action dans la toxoplasmose de la Souris, et la terramycine.

Cette technique d'inoculation dermique permet, d'une part, de voir la

<sup>(1)</sup> P. GIROUD et A. GRJEBINE, Bull. Soc. path. exot., 44, 1951, p. 54.

<sup>(2)</sup> A. B. SABIN et I. RUCKMAN, Proc. Soc. exp. Biol. Med., 51, 1942, p. 1.

<sup>(3)</sup> Amer. J. Trop. Med., 29, 1949, p. 889.

diffusion d'un produit dans l'organisme et, d'autre part, de juger son action locale sur des doses déterminées de produits virulents.

Des lapins de 2 kg environ, dont les flancs sont tondus, reçoivent, dans la peau, trois ou quatre dilutions d'une suspension de toxoplasmes. Cette suspension est obtenue au moyen de l'exsudat du péritoine de souris infectée par la même voie, soit par inoculation d'ascite, soit par inoculation de broyat de cerveau d'une autre souris. On prélève donc, au 5° jour de maladie, 0,3 cm³ d'exsudat péritonéal; on y ajoute 2,7 cm³ d'eau physiologique à 8,5 %. Cette suspension au 1/10° sert à préparer des suspensions au 1/20° et au 1/40°; on injecte dans le derme des lapins 1/10° de centimètre cube de chacune des suspensions.

Nos résultats ont été les suivants :

Animaux témoins. — Ils présentent des réactions locales très intenses (au 3° jour apparaissent des nodules qui évoluent vers la nécrose); ils meurent au 7°-8° jour et l'autopsie montre des lésions importantes du foie, de la rate, du cerveau, avec de nombreux toxoplasmes.

Auréomycine. — Avec les lapins traités par l'auréomycine diluée dans l'eau bidistillée (doses variant entre 50 et 100 mg:kg:jour), par voie intramusculaire ou sous-cutanée, on rencontre des lésions moindres, mais une évolution comparable à celle des animaux témoins, quoique un peu retardée.

Terramycine. — Par contre, avec la terramycine à la dose de 100 mg: kg: jour, les réactions apparaissent tardivement et leur volume est peu important. Si l'on fait des dilutions plus élevées, les réactions, à partir du 1/160° et du 1/320°, sont nulles. D'autre part, si l'on suspend le traitement au bout de trois jours, les animaux qui ont reçu de la terramycine survivent, tandis que les lapins auréomycinés de 100 mg: kg: jour, ou témoins, meurent le 8° jour. Voir le tableau ci-contre.

Cette évaluation du volume des nodules constatés montre la différence considérable entre les réactions des animaux témoins ou traités, et entre les animaux traités par l'auréomycine et ceux traités par la terramycine.

En outre, tous les nodules des témoins et des lapins traités par l'auréomycine étaient ulcérés, tandis que ceux des animaux traités par la terramycine étaient indemnes d'ulcération. Ces animaux présentant une survie pratiquement illimitée, on a pu se rendre compte que leurs nodules guérissaient ou se sclérosaient, ce qui était prévisible histologiquement par l'étude des nodules prélevés au 5° jour. En effet, le contrôle anatomique des réactions locales a montré des lésions inflammatoires et de nécrose très importantes chez les témoins, lésions évoluant vers la nécrose, et contenant de nombreux toxoplasmes intra-cellulaires et extra-cellulaires, tandis que chez les animaux traités par la terramycine, les lésions anatomiques se résument à quelques foyers inflammatoires histio-monocytaires centrés autour des

vaisseaux du derme et dans lesquels les toxoplasmes sont très rares et toujours dans des vacuoles à l'intérieur de macrophages.

Comparaison des volumes des nodules des traités ou non.

## Lapin H. 497: animal témoin.

	Vo	olume au 5° jo	our. V	olume au 7º jour.					
Suspension au	1/10	. 128	277,	5 Nécrose					
»	1/20		Nodule prélev	é au 5 <sup>e</sup> jour					
»	1/40	. 205	1200	Nécrose					
	Lapin H. 495	: traité par	l'auréomycine						
Suspension au	1/10	25	30	Nécrose					
»	1/20/2	The same	Nodule prélev	é au 5e jour					
	1/40		150						
Mort au 8° jour.									
Lapin H. 498 : traité par la terramycine.									
Suspension au	1/10	. 18	20	Cicatrisation					
»	1/20		Nodule prélev	é au 5º jour					
»	1/40	3	7	Cicatrisation					

Conclusions. — L'auréomycine n'a occasionné qu'un ralentissement dans l'évolution de la maladie, tandis que la terramycine a non seulement bloqué l'évolution des nodules cutanés, mais encore empêché la dissémination de l'agent infectant et permis la survie des animaux (ceux-ci étant encore vivants un mois après l'expérience). L'action à distance de cet antibiotique sur une dose contrôlée de produit virulent est établie. Il semble bien que la terramycine soit, à l'heure actuelle, l'antibiotique de choix à utiliser dans l'infection à toxoplasmes.

Survie.

La séance est levée à 15 h 45 m.

## ERRATA.

## (Comptes rendus du 5 février 1951.)

Note présentée le même jour, de M. Bernard Jaoul, Sur les contraintes transversales se développant au cours d'essais de traction :

Page 478, 3° ligne en remontant, au lieu de  $\tau = 0.47 \sigma_p$ , lire  $\tau = 0.66 \sigma_p$ .

3° ligne, au lieu de  $\tau = 0.66 \sigma_c$ , lire  $\tau = 0.47 \sigma_c$ .

## (Comptes rendus du 5 mars 1951.)

Note présentée le même jour, de M. Paul Hagenmuller, Détermination du coefficient d'activité d'une solution saturée d'un électrolyte fort, peu soluble, par des mesures de solubilité:

Page 971, 7e ligne, au lieu de a = 2,45 Å, lire a = 0,45 Å.

(Comptes rendus du 12 mars 1951.)

Note présentée le 5 mars 1951, de MM. René de Mallemann, François Suhner et Jean Grange, Révision des pouvoirs rotatoires magnétiques des principaux gaz: